CIENCIA e INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

Donald R. Askeland



3ª EDICIÓN



CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

TERCERA EDICIÓN

DONALD R. ASKELAND

Universidad de Missouri—Rolla



International Thomson Editores

An International Thomson Publishing Company I(T)P

México ● Albany ● Bonn ● Boston ● Johannesburg ● Londres ● Madrid ● Melbourne
Nueva York ● París ● San Francisco ● San Juan, PR ●Santiago ● São Paulo ● Singapore ● Tokio
Toronto ● Washington

Traducción del libro: *The Science and Engineering of Materials, 3rd ed.*
Publicado en inglés por PWS Publishing Company
ISBN 0-534-93423-4

Ciencia e ingeniería de los materiales
ISBN 968-7529-36-9

México y América Central
Séneca 53, Colonia Polanco
México, D. F. 11560
Tel. (525) 281-2906
Fax (525) 281-2656
clientes@mail.internet.com.mx
MÉXICO

Puerto Rico y El Caribe
Tel. (787) 758-7580
Fax (787) 758-7573
102154.1127@compuserve.com
Hato Rey, PUERTO RICO

América del Sur
Tel./fax (562) 524-4688
ldevore@ibm.net
Santiago, CHILE

Tel./Fax (541) 777-0960
sdeluque@ba.net
Buenos Aires, ARGENTINA

España
Tel. (341) 446-3350
Fax (341) 445-6218
itesparaninfo.pedidos@mad.servicom.es
Madrid, ESPAÑA

Director editorial: Miguel Ángel Toledo Castellanos
Editor de producción: René Garay Argueta
Corrección de estilo: Pedro de la Garza
Diseño de portada: Estrategia Visual
Tipografía: Pag•&•Tip's y Leopoldo Trejo Fuentes

987654321

Impreso en México
Printed in Mexico

A Mary Sue y Tyler

Contenido

Prefacio

El libro *Ciencia e ingeniería de los materiales*, tercera edición, continúa con la idea general de las ediciones anteriores de dar a comprender la relación existente entre estructura, procesamiento y propiedades de los materiales. Este texto se supone para estudiantes de primero o segundo año, que ya tienen estudios previos de física, química y matemáticas. El autor presume que estos estudiantes no habrán tenido mucho contacto con ciencias de la ingeniería como la estática, la dinámica y la mecánica.

Es razonable admitir que el material presentado aquí no puede y no debe ser cubierto en un solo semestre. Sin embargo, seleccionando los temas apropiados, el instructor puede darle mayor énfasis a los metales, presentar un panorama general sobre los materiales, concentrarse en el comportamiento mecánico o enfocarse en las propiedades físicas. Además, el texto le sirve al estudiante como una referencia útil para cursos subsecuentes sobre procesos de manufactura, materiales, diseño o selección de materiales.

En un texto general e introductorio como éste, no se pueden presentar de manera realista problemas complejos y completos de diseño, porque el diseño y la selección de materiales dependen de muchos factores que se presentarán después en el plan de estudios del alumno. Sin embargo, a fin de poner al estudiante en contacto con elementos de diseño, en esta edición se han incluido más de 100 ejemplos que tratan sobre selección de materiales, consideraciones de diseño, e incluso diseño elemental. Estos ejemplos, que le dan al estudiante la oportunidad de aplicar las propiedades mecánicas y físicas de los materiales al proceso de selección, tienen tres formas:

- **Ejemplos de diseño,** que cubren específicamente consideraciones de diseño, como temperatura de operación, presencia de medios corrosivos, factores económicos, posibilidad de reciclaje y limitaciones ecológicas o ambientales, como en los ejemplos 13 2, 15-10 y 16-9.
- **Ejemplos de diseño y selección de materiales**, que definen un problema y los requisitos esenciales de diseño. La información necesaria para completar el diseño aparece en la solución, como en el ejemplo 13-10.
- **Ejemplos de diseño abiertos**, que sugieren la existencia de muchas soluciones posibles, dependiendo de consideraciones no descritas dentro del ejemplo, como en los ejemplos 8-8 y 23-5.

La parte I, que describe los enlaces atómicos, el arreglo atómico, las imperfecciones reticulares y la difusión, ha sido modificados o complementada con nuevos temas, en un esfuerzo para hacer que esta sección del texto resulte menos orientada a los metales. Por ejemplo, para explicar mejor el deslizamiento en materiales cristalinos, incluyendo los cerámicos, hemos

incluido nuevas ilustraciones de dislocaciones, junto con una versión abreviada del esfuerzo Peierls-Nabarro.

En la parte II se incluyen más ejemplos e ilustraciones de pruebas mecánicas de materiales no metálicos, como las propiedades contra impacto de los polímeros, resistencia y modulo elástico en los cerámicos y los compuestos frágiles. En adición, se ha ampliado de manera importante el tratamiento de la resistencia la fractura y velocidad de crecimiento de grieta en el capítulo 6. El capítulo 8 describe la solidificación de los polímeros incluyendo una microfotografía de dendritas en una cerámica solidificada. En el capítulo 10 aparece una explicación ampliada de compuestos intermetálicos y, dentro del capítulo 11, se presenta la cinética de las transformaciones de fase, relacionándola tanto con los cerámicos como con los polímeros, así como con los metales.

En la parte III se reorganiza el análisis de las aleaciones ferrosas del capítulo 12 para una mejor comprensión. Además de la adición de material relativo a aleaciones no ferrosas; el capítulo 13 incluye ahora una descripción de la manera en que se producen los metales, una sección sobre aleaciones y técnicas modernas de procesamiento del aluminio; ejemplos de reciclaje, de problemas ecológicos y una diversidad de ejemplos de diseño y de selección de materiales.

El capítulo 14, dedicado a materiales cerámicos, incluye un análisis amplio de su deformación y fallas mecánicas, como la importancia de la presencia inevitable de defectos en estos materiales, y la necesidad de utilizar tratamientos estadísticos, como la estadística de Weibull, para caracterizar el comportamiento de los cerámicos. Este material ampliado también incluye un análisis del papel vital que juega el procesamiento en el comportamiento de un material cerámico, incluyendo mecanismos para mejorar su tenacidad. La sección 14-6 incluye un ejemplo de este material. Aunque todavía se encuentran en el capítulo 14 diagramas de fase, ahora se introducen a todo lo largo del capítulo para aclarar los conceptos que se están analizando. Por ejemplo, se utilizan diagramas de fase en la sección 14-4 para ilustrar la solubilidad sólida en sistemas cerámicos y en la sección 14-5 para explicar la producción de vidrio. A fin de ampliar la cobertura sobre las propiedades a altas temperaturas, como la termofluencia en cerámicos vítreos y cristalinos, se agregó la sección 14-7.

El capÌtulo 15 sobre polímeros ha sido reescrito y reorganizado para incluir una más amplia cobertura, en la sección 15-7, sobre deformación y falla. La sección 15-3 da una descripción más completa de la polimerización por adición y una nueva sección sobre adhesivos ilustra esta importante aplicación de los polímeros.

El capítulo 16 relativo a los compuestos, también ha sido reescrito para incluir tratamiento adicional, en las secciones 16-4 y 16-5, de las propiedades mecánicas de materiales compuestos reforzados con fibras. La sección 16-10 incluye ahora una descripción más detallada de las estructuras en panal. El análisis sobre madera y concreto aparece, por su parte, en un ampliado capítulo 17, el cual incluye un tratamiento más detallado del comportamiento de la madera y de la justificación de producir mezclas de concreto para aplicaciones específicas.

En la parte IV, el capítulo 18 cubre el tratamiento del comportamiento dieléctrico, permitiendo así al estudiante comprender los cambios en el comportamiento eléctrico de los materiales. También aparece en este capítulo información adicional sobre superconductividad y conductividad en polímeros y compuestos. El capítulo 20, relativo al comportamiento óptico, ha sido modificado y ahora las propiedades magnéticas y el comportamiento térmico se analizan en los capítulos 19 y 21 respectivamente.

En la parte V de esta edición se trata con mayor detalle la corrosión y degradación de los polímeros, incluyendo la utilización de polímeros biodegradables.

Gran cantidad de los ejemplos "de solución inmediata" de ediciones anteriores han sido reemplazados por nuevos ejemplos de selección y diseño, que le muestran al estudiante cómo

efectuar el cálculo y cómo dicho cálculo puede ayudar a resolver el problema de ingeniería aplicable.

Los resúmenes que se encuentran al final de cada capítulo se han ampliado y ahora son más completos que los correspondientes de ediciones anteriores. La mayor parte de los problemas, incluyendo sugerencias para proyectos de diseño y de selección, son nuevos en esta edición.

Además de las numerosas modificaciones anotadas al contenido, esta edición incluye un programa de ilustraciones completamente rediseñado. Estas figuras ya mejoradas deberán ayudar aún más a los estudiantes a visualizar los conceptos que se presentan. Los insertos muestran de manera fotográfica la relación entre la estructura de un material, su procesamiento y cómo sus propiedades pueden utilizarse en un producto final.

Los complementos para maestros son:

- ***Manual de soluciones para instructores*** que tiene soluciones completas de todos los problemas del texto y de otros elementos de examen adicionales; y
- ***un juego de más de 100 microfotografías*** en formato de diapositiva, clasificadas por tipo de material para exhibición en clase.
- Los complementos para los estudiantes son:Theorist Notebooks for Science and Engineering of Materials (del PWS Notebook Series™), un conjunto de problemas interactivos de apoyo a los capítulos 2-18 de Askeland, para uso con el programa de álgebra simbólica Student Edition of Theorist para Macintosh (también publicado por PWS Publishing Company);
- ***Materials Science and Engineering Lab Manual***, por Sherif El Wakil (Universidad de Massachusetts en Dartmouth), que contiene una mezcla de ejercicios clásicos de laboratorio de la ciencia de los materiales para metales y materiales no metálicos, incluyendo cerámicos, compuestos y polímeros;
- ***CD-ROM for Materials Science,***un conjunto de visualizaciones animadas QuickTime® desarrollado por John Russ (Universidad del Estado de North Carolina), que explica conceptos importantes de la ciencia de los materiales tales como deformación de cristales, diagramas de fase, corte y enlaces moleculares; todo distribuido en un disco CD-ROM para Macintosh y para Windows de IBM y
- ***un software cristalográfico de calidad profesional para licencia,*** el Software para Ciencia de Ingeniería de materiales desarrollado por James T. Staley, Scientific Software Services contiene cinco programas para computadoras IBM DOS y Macintosh, que le permiten a los estudiantes: visualizar planos y direcciones cristalográficas en cristales cúbicos y relacionarlos con sus índices Miller; apreciar el arreglo atómico en los planos cristalográficos de metales cúbicos y hexagonales y compuestos intermetálicos; estudiar cómo el tipo de radiación X incidente, la estructura cristalina, las especies atómicas y los parámetros de red afectan el espaciamiento y la intensidad de las líneas espectrales de un patrón de rayos X de partículas Debye-Scherer; comprender la regla de la palanca al demostrar de manera gráfica su uso para varios diagramas de fase de dos componentes; y diseñar componentes estructurales utilizando gráficas interactivas de selección de materiales. Las licencias (otorgadas de acuerdo con el número de estudiantes inscritos) gozan de un descuento del 50% para aquellas escuelas que adopten el texto Askeland.

Reconocimientos

Estoy en deuda con las numerosas personas que proporcionaron ayuda, apoyo y crítica constructiva, que llevó a la preparación de esta tercera edición del texto.

Mis colegas en UMR—Fred Kisslinger, Ron Kohser, Scott Miller, Chris Ramsay, Harry Weart y Robert Wolf han tenido la paciencia de utilizar el texto en nuestros cursos de introducción y han aportado sugerencias invaluables.

Se extienden gracias especiales a todos nuestros estudiantes en Met 121 y AE 241; son ellos la razón por la que estoy aquí.

Quisiera reconocer a todos los instructores que han leído y utilizado el texto, y en particular reconocer las revisiones, enormemente útiles, del manuscrito ofrecidas por

C. M. Balik
North Carolina State University
James H. Edgar
Kansas State University
Michael W. Glasgow
Broome Community College
Philip J. Guichelaar
Western Michigan University
I.W. Hall
University of Delaware
D. Bruce Masson
Washington State University
Len Rabenberg
University of Texas at Austin
David A. Thomas
Lehigh University
James G. Vaughan
The University of Mississippi
Krishna Vedula
Iowa State University
Sherif D. El Wakil
University of Massachusetts/Dartmouth
Robert A. Wilke
The Ohio State University
Alan Wolfenden
Texas A & M University
Ernest G. Wolff
Oregon State University

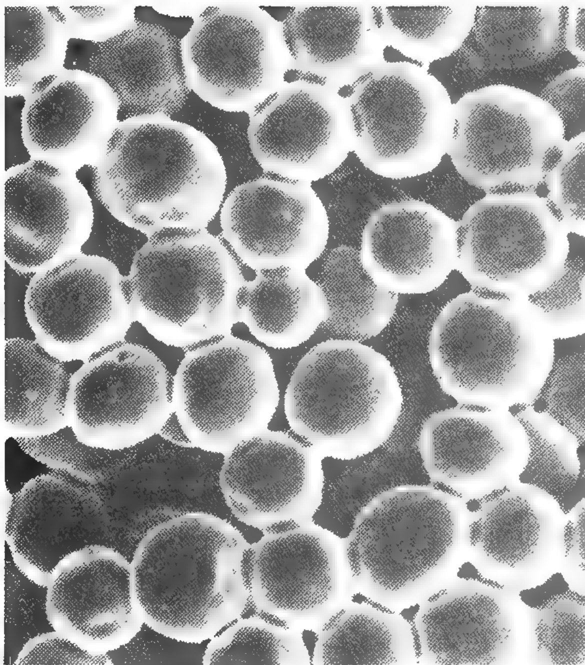
Las gracias más sinceras a todos en PWS Publishing Company, Thompson Steele Book Production y a Vantage Art por su aliento, sus consejos y, particularmente, por su paciencia. Gracias, Barbara, Sally y Elinor.

Finalmente, y de máxima importancia, estoy profundamente en deuda con mi esposa Mary y con mi hijo Per.

Donald R Askeland
University of Missouri—Rolla

Clasificamos los materiales en varios grupos principales: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y compuestos. El comportamiento de los materiales en cada uno de estos grupos queda definido por su estructura. La estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza de los enlaces atómicos, la cual ayuda a fijar las propiedades mecánicas y físicas de un material dado.

El arreglo de los átomos en una estructura cristalina o amorfa también influye en el comportamiento de un material. Las imperfecciones de la organización atómica juegan un papel vital en nuestra comprensión de la deformación, fallas y propiedades mecánicas.



La consolidación de partículas de polvo es un método común para fabricar materiales metálicos, cerámicos y compuestos. La difusión de los átomos en los puntos de contacto entre partículas —en este caso, partículas de cobre esféricas— durante el sinterizado hace que las partículas queden unidas. Una sinterización y difusión prolongadas finalmente hacen que desaparezcan los poros entre las partículas. (*De* Metals Handbook, *Vol. 9, 9a edición, ASM International, 1985.)*

Finalmente, el movimiento de los átomos, conocido como difusión, es importante para muchos tratamientos térmicos y procesos de manufactura, así como para las propiedades físicas y mecánicas de los materiales.

En los capítulos que siguen, introducimos el concepto de estructura-propiedad-procesamiento para controlar el comportamiento de los materiales y examinamos los papeles que juega la estructura atómica, la organización de los átomos, sus defectos y el movimiento de los mismos. Este análisis pone las bases necesarias para comprender la estructura y el comportamiento de los materiales que se verán posteriormente.

PARTE I

Estructura, arreglo y movimiento de los átomos

CAPÍTULO 1
Introducción a los materiales

CAPÍTULO 2
Estructura atómica

CAPÍTULO 3
Organización atómico

CAPÍTULO 4
Imperfecciones en el arreglo atómico

CAPÍTULO 5
Movimiento de los átomos en los materiales

CAPÍTULO 1

Introducción a los materiales

1-1 Introducción

Todos los ingenieros tienen que ver con materiales, de manera cotidiana, en manufactura y procesamientos, y en el diseño y construcción de componentes o de estructuras. Deben seleccionar y utilizar materiales y analizar las fallas de los mismos.

Deben tomarse una diversidad de decisiones importantes al seleccionar los materiales a incorporar en un diseño, incluyendo si los materiales pueden ser transformados de manera consistente en un producto, con las tolerancias dimensionales correctas y si pueden mantener la forma correcta durante su uso. También, si las propiedades requeridas se pueden conseguir y mantener durante el uso; si el material es compatible con otras partes de un ensamble y puede fácilmente unirse a ellas; por otro lado, considerar que pueda reciclarse fácilmente y observar si el material o su fabricación puede causar problemas ecológicos. Finalmente, si puede convertirse de manera económica en un componente útil.

La intención de este texto es ayudar al lector a concientizarse sobre los tipos de materiales disponibles, a comprender su comportamiento general y sus capacidades, y a reconocer los efectos del entorno y las condiciones de servicio sobre su desempeño ingenieril. Esta comprensión es necesaria para ser capaz de participar en el diseño de componentes, sistemas y procesos confiables y económicos que utilicen el amplio espectro de los materiales.

1-2 Tipos de materiales

Los materiales se clasifican en cinco grupos: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos (tabla 1-1). Los materiales de cada uno de estos grupos poseen estructuras y propiedades distintas. Las diferencias en resistencia, que se comparan en la figura 1-1 ilustran la amplia gama de propiedades disponibles.

Metales Los metales y sus aleaciones, incluyendo acero, aluminio, magnesio, zinc, hierro fundido, titanio, cobre y níquel, generalmente tienen como característica una buena conductividad eléctrica y térmica, una resistencia relativamente alta, una alta rigidez, ductilidad o conformabilidad y resistencia al impacto. Son particularmente útiles en aplicaciones estructurales o de carga. Aunque en ocasiones se utilizan **metales** puros, las combinaciones de metales conocidas como **aleaciones** proporcionan mejoría en alguna propiedad particularmente deseable o

TABLA 1-1 Ejemplos, aplicaciones y propiedades representativas de cada familia de materiales

	Aplicaciones	Propiedades
Metales		
Cobre	Alambre conductor eléctrico	Alta conductividad eléctrica, buena formabilidad
Hierro fundido gris	Bloques para motor de automóvil	Moldeable, maquinable, absorbe vibraciones
Aleación de aceros	Llaves	Endurecidas de manera significativa mediante tratamientos térmicos
Cerámicos		
SiO_2-Na_2O-CaO	Vidrio para ventana	Ópticamente útil, aislante térmico
Al_2O_3, MgO, SiO_2	Refractarios para contener metal fundido	Aislantes térmicos, se funden a alta temperatura, relativamente inertes ante metal fundido
Titanato de bario	Transductores para equipo de audio	Convierten sonido en electricidad (comportamiento piezoeléctrico)
Polímeros		
Polietileno	Empacado de alimentos	Fácilmente conformable en delgadas películas flexibles e impermeables
Epóxicos	Encapsulado de circuitos integrados	Eléctricamente aislante y resistente a la humedad
Fenólicos	Adhesivos para unir capas de madera laminada	Fuertes, resistentes a la humedad
Semiconductores		
Silicio	Transistores y circuitos integrados	Comportamiento eléctrico único
GaAs	Sistemas de fibras ópticas	Convierte señales eléctricas en luz
Compuestos		
Grafito en matriz epóxica	Componentes para aeronaves	Relación elevada resistencia-peso
Carburo de tungsteno-cobalto	Herramientas de corte de carburo para maquinado	Alta dureza, y de una buena resistencia al impacto
Acero recubierto de titanio	Recipientes para reactores	Tiene el bajo costo y la alta resistencia del acero, con la resistencia a la corrosión del titanio

permiten una mejor combinación de propiedades. La sección a través de un turborreactor que aparece en la figura 1-2 ilustra la utilización de varias aleaciones metálicas para una aplicación muy crítica.

Cerámicos El ladrillo, el vidrio, la porcelana, los refractarios y los abrasivos tienen baja conductividad eléctrica y térmica, y a menudo son utilizados como aislantes. Los **cerámicos** son fuertes y duros, aunque también muy frágiles o quebradizos. Las nuevas técnicas de procesamiento han conseguido que los cerámicos sean lo suficientemente resistentes a la fractura para que puedan ser utilizados en aplicaciones de carga, como los impulsores en motores de turbina (figura 1-3).

Polímeros Producidos mediante un proceso conocido como **polimerización**, es decir, creando grandes estructuras moleculares a partir de moléculas orgánicas, los polímeros incluyen el hule, los plásticos y muchos tipos de adhesivos. Los **polímeros** tienen baja conductividad

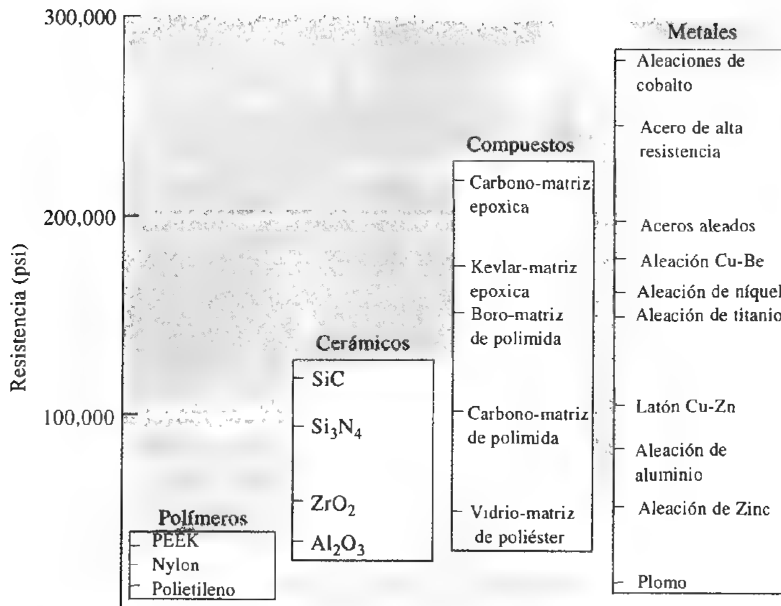


FIGURA 1-1 Resistencias representativas de diversas categorías de materiales.

eléctrica y térmica, reducida resistencia y no son adecuados para utilizarse a temperaturas elevadas. Los polímeros **termoplásticos**, en los cuales las largas cadenas moleculares no están conectadas de manera rígida, tienen buena ductilidad y conformabilidad; los polímeros **termoestables** son más resistentes, aunque más frágiles porque las cadenas moleculares están fuertemente enlazadas (figura 1-4). Los polímeros se utilizan en muchas aplicaciones, incluyendo dispositivos electrónicos (figura 1-5).

Semiconductores Aunque el silicio, el germanio y una variedad de compuestos como el GaAs son muy frágiles, resultan esenciales para aplicaciones electrónicas, de computadoras

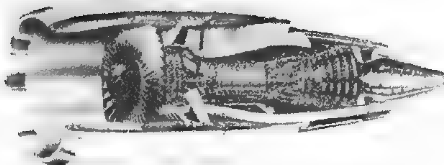
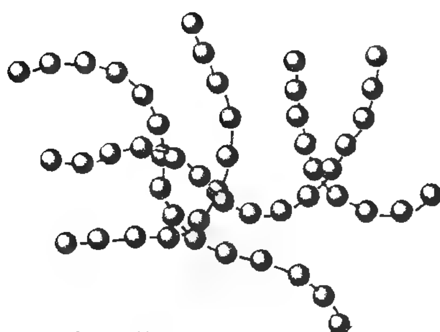


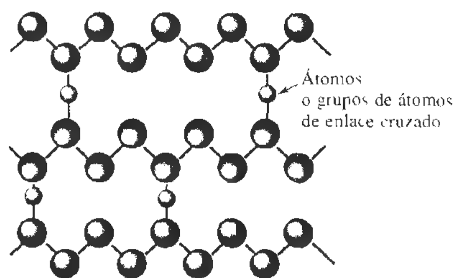
FIGURA 1-2 Corte transversal de un turborreactor. La sección de compresión delantera opera a temperaturas bajas o medianas, y a menudo se utilizan componentes de titanio. La sección trasera de combustión opera a alta temperatura y se requieren de superaleaciones base níquel. La coraza exterior está sujeta a temperaturas bajas y resultan satisfactorios el aluminio y los materiales compuestos. *(Cortesía de GE Aircraft Engines.)*



FIGURA 1-3 Una diversidad de componentes cerámicos complejos, incluyendo impulsores y álabes, que permiten a los motores de turbina operar con mayor eficiencia a temperaturas más elevadas. (*Cortesía de Certech, Inc.*)



Termoplástico



Termoestable

FIGURA 1-4 La polimerización ocurre cuando moléculas pequeñas, representadas por los círculos, se combinan para producir moléculas más grandes (es decir polímeros). Las moléculas de los polímeros pueden tener una estructura de tipo cadena (termoplásticos) o pueden formar redes tridimensionales (termoestables).

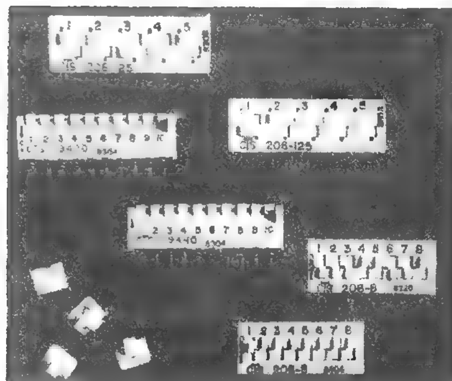


FIGURA 1-5 Los polímeros se utilizan en una diversidad de dispositivos electrónicos, incluyendo estos interruptores de computadora, donde se requiere resistencia a la humedad y baja conductividad. (*Cortesía de CTS Corporation*).

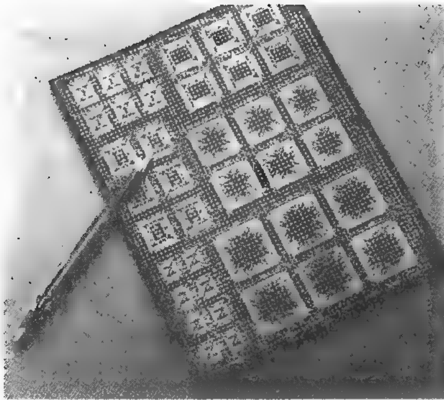


FIGURA 1-6 Los circuitos integrados para las computadoras y otros dispositivos electrónicos se basan en el comportamiento eléctrico, único de los materiales semiconductores. (*Cortesía de Rogers Corporation.*)

y de comunicaciones. La conductividad eléctrica de estos materiales puede controlarse para su uso en dispositivos electrónicos como transistores, diodos y circuitos integrados (figura 1-6). La información hoy día se transmite por luz a través de sistemas de fibras ópticas; los **semiconductores**, que convierten las señales eléctricas en luz y viceversa son componentes esenciales de estos sistemas.

Materiales compuestos Los **materiales compuestos** se forman a partir de dos o más materiales, produciendo propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales de manera individual. El concreto, la madera contrachapada y la fibra de vidrio son ejemplos típicos —aunque algo burdos— de materiales compuestos. Con materiales compuestos podemos producir materiales ligeros, fuertes, dúctiles, resistentes a altas temperaturas, o bien, podemos producir herramientas de corte duras y a la vez resistentes al impacto, que de otra manera se harían añicos. Los vehículos aéreos y aerospaciales modernos dependen de manera importante de materiales compuestos como los polímeros reforzados de fibra de carbóno (figura 1-7).

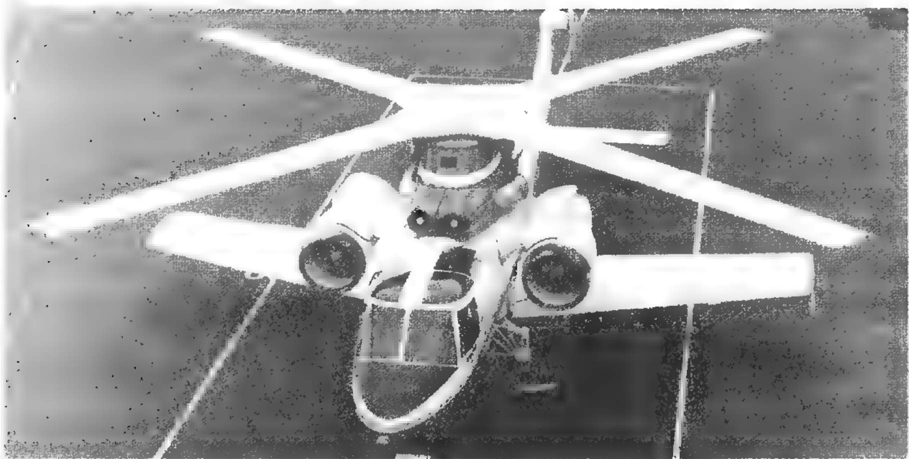


FIGURA 1-7 El ala en X de los helicópteros modernos depende de un material compuesto de un polímero reforzado con fibra de carbono. (*Cortesía de Sikorsky Aircraft Division —United Technologies Corporation.*)

EJEMPLO 1-1 **Diseño y selección de materiales para una extensión eléctrica**

Diseñe los materiales necesarios para transportar una corriente entre dos componentes mediante una extensión eléctrica.

SOLUCIÓN

El material que transporte la corriente deberá tener una conductividad eléctrica alta. Un metal como el cobre, el aluminio o el oro será el seleccionado, pero el alambre metálico deberá quedar aislado a fin de evitar arqueos o corto circuito. Aunque un recubrimiento cerámico representa un excelente aislamiento, los cerámicos son frágiles, y los alambres no podrán ser doblados sin que el recubrimiento cerámico se rompa. En vez de ello, seleccionaremos un recubrimiento de polímero termoplástico o de plástico con buenas características aislantes y buena ductilidad. ■

EJEMPLO 1-2 **Diseño y selección de materiales para una taza para café**

Diseñe un material a partir del cual se pueda producir una taza para café. ¿Qué propiedad en particular hará que ese material sea el adecuado?

SOLUCIÓN

A fin de evitar que el usuario se queme las manos, las tazas para café deberán proporcionar un excelente aislamiento térmico. Debido a sus bajas conductividades térmicas, tanto los cerámicos como los polímeros son apropiados. Las tazas de poliestireno expandido desechables son particularmente eficaces porque contienen muchas burbujas de gas, que mejoran aún más el aislamiento. Esta deseable propiedad física deberá, sin embargo, sopesarse contra el daño potencial al medio ambiente causado al desechar el polímero. Las tazas de cerámica pueden ser reutilizadas y resultan menos peligrosas para el entorno. Las tazas de metal no se utilizarían, naturalmente, en razón de su alta conductividad térmica. ■

1-3 Relación estructura-propiedades-procesamiento

Para realizar su función durante su ciclo de vida esperado, un componente debe tener la forma correcta. El ingeniero en materiales debe cumplir este requisito aprovechando la relación compleja entre la estructura interna del material, su procesamiento y las propiedades finales del mismo (figura 1-8). Cuando el ingeniero de materiales modifica alguno de estos tres aspectos de la relación, cualquiera de los restantes, o ambos, también cambian.

Propiedades Podemos considerar las propiedades de un material en dos categorías: mecánicas y físicas. Las **propiedades mecánicas**, que describen la forma en que el material responde a una fuerza aplicada, incluyen resistencia, rigidez y ductilidad. Sin embargo, a menudo estamos interesados en la manera en que se comporta un material al ser expuesto a un golpe repentino e intenso (impacto), sometido a la aplicación de cargas cíclicas en el tiempo (fatiga), expuesto a altas temperaturas (termofluencia) o sujeto a condiciones abrasivas (desgaste). Las propiedades mecánicas también determinan la facilidad con la cual se puede deformar un material para llegar a una forma útil. Por ejemplo, una pieza de metal a forjar debe tener alta ductilidad para deformarse hasta la forma apropiada. A menudo cambios estructurales pequeños tienen un efecto profundo sobre las propiedades mecánicas.

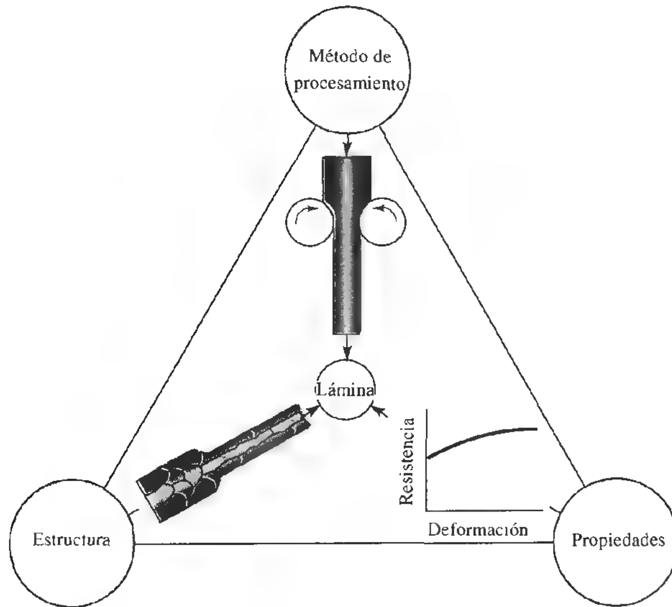


FIGURA 1-8 Relación tripartita entre estructura, propiedades y método de procesamiento. Cuando el aluminio es laminado en hojas, el proceso de laminado modifica la estructura del metal e incrementa su resistencia.

Las **propiedades físicas**, que incluyen el comportamiento eléctrico, magnético, óptico, térmico, elástico y químico dependen tanto de la estructura como del procesamiento de un material. Incluso minúsculas modificaciones de la estructura causan cambios profundos en la conductividad eléctrica de muchos materiales semiconductores; por ejemplo, temperaturas de fusión altas pueden reducir de manera importante las características de aislamiento térmico de los ladrillos cerámicos.

EJEMPLO 1-3 Diseño y selección de materiales para el ala de un avión

Describa algunas de las propiedades mecánicas y físicas clave, a tomar en consideración al diseñar el material para el ala de un avión.

SOLUCIÓN

Primero, consideraremos propiedades mecánicas. El material debe tener alta resistencia para soportar las fuerzas que actúan sobre el ala. El ala también está expuesta durante el aterrizaje y el despegue a una aplicación alternada o cíclica de fuerzas, así como a vibraciones durante el vuelo; por tanto, las propiedades de resistencia a la fatiga son de importancia. Durante el vuelo supersónico, el ala puede llegar a ponerse muy caliente, por lo que puede resultar crítica la resistencia a la termofluencia.

Las propiedades físicas también son de importancia. Dado que el ala debe ser todo lo ligera que sea posible, el material debe tener baja densidad. Si el ala está expuesta a atmósfera marina, se requiere resistencia a la corrosión. En caso de ser alcanzada por un rayo, la carga

eléctrica deberá poder disiparse, a fin de evitar daños localizados; en consecuencia, el material deberá poseer buena conductividad.

Tradicionalmente, para cumplir con estos requisitos, se han utilizado aleaciones de aluminio. Hoy día, sin embargo, en muchas aeronaves modernas de alto rendimiento se utilizan compuestos de matrices poliméricas reforzadas por fibras.

Estructura La estructura de un material se puede considerar en diferentes niveles (figura 1-9) La disposición de los electrones que rodean al núcleo de los átomos individuales afecta el comportamiento eléctrico, magnético, térmico y óptico. Además, la configuración electrónica influye en la forma en que los átomos se unen entre sí.

En el siguiente nivel, se toma en consideración la disposición o arreglo de los átomos. Los metales, semiconductores, muchos cerámicos y algunos polímeros tienen una organización de átomos muy regular, es decir una **estructura cristalina**. Otros materiales cerámicos y muchos polímeros no tienen una organización atómica ordenada. Estos materiales amorfos o vítreos, se comportan de manera muy distinta a los materiales cristalinos. Por ejemplo, el polietileno vítreo es transparente, en tanto que el polietileno cristalino es traslúcido. Se pueden controlar las imperfecciones en la organización atómica a fin de producir cambios profundos en las propiedades.

En la mayor parte de los metales, de los semiconductores y de los cerámicos se encuentra una estructura granular. El tamaño y la forma de los granos influye en el comportamiento del material. En algunos casos, como en el de los chips de silicio para circuitos integrales o de los metales para componentes de los motores a chorro, deseamos producir un material que contenga un solo grano, es decir, un solo cristal.

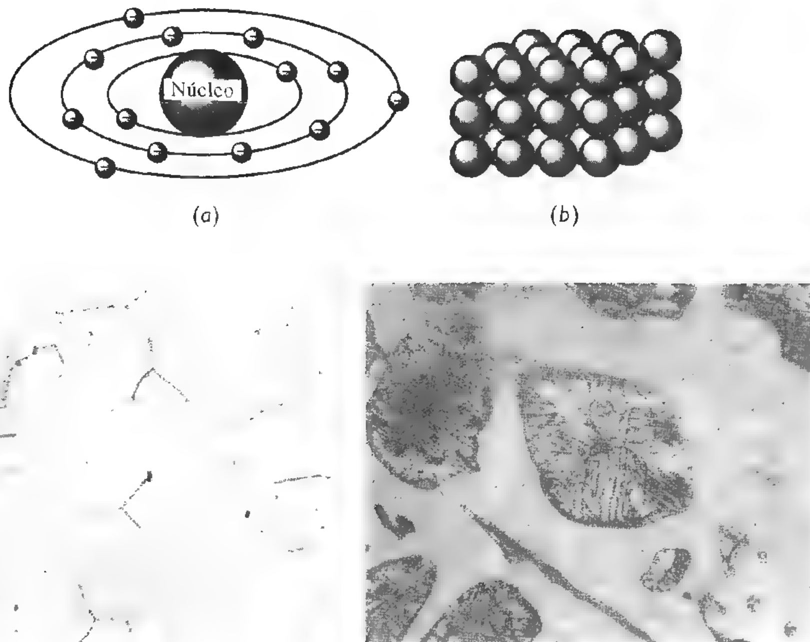


FIGURA 1-9 Cuatro niveles de estructura en un material: (a) estructura atómica, (b) estructura cristalina, (c) estructura granular en el hierro (x100), y (d) estructura multifásica en el hierro fundido blanco (x200).

Finalmente, en la mayor parte de los materiales se presenta más de una **fase**, teniendo cada una de ellas su arreglo atómico y propiedades únicas. El control del tipo, tamaño, distribución y cantidad de estas fases dentro del material es otra de las principales formas de controlar las propiedades.

Procesamiento El procesamiento de los materiales produce la forma deseada de un componente a partir de un material inicialmente sin forma. Los metales se pueden procesar vertiendo metal líquido en un molde (fundición), uniendo piezas individuales de metal (soldadura autógena, soldadura con aporte, unión adhesiva), conformando el metal sólido en formas útiles mediante alta presión (forja, trefilado, extrusión, laminado, doblado), compactando pequeñas partículas de polvo metálico en una masa sólida (metalurgia de polvos), o eliminando material excedente (maquinado). De manera similar, los materiales cerámicos pueden conformarse mediante procesos como colado, formado, extrusión o compactación, a menudo mientras están húmedos, seguido por un tratamiento térmico a altas temperaturas. Los polímeros se producen mediante inyección de plástico blando en moldes (similar a la fundición), extrusión y conformado. A menudo un material se trata térmicamente por debajo de su temperatura de fusión para lograr modificar su estructura. El tipo de procesamiento que utilizamos dependerá, por lo menos de manera parcial, de las propiedades —y por lo tanto de la estructura— del material.

EJEMPLO 1-4 **Diseño de un proceso para producir filamentos de tungsteno**

El tungsteno tiene una temperatura de fusión extraordinariamente alta de 3410°C, lo que dificulta su procesamiento en formas útiles. Diseñe un proceso mediante el cual a partir del tungsteno se puedan producir filamentos de diámetro pequeño.

SOLUCIÓN

Debido a la alta temperatura de fusión del tungsteno, no es posible utilizar la mayor parte de los procesos de fundición. Un método común para producir tungsteno es mediante metalurgia de polvos. Partículas de polvo de óxido de tungsteno (WO_3), un cerámico, se calientan en una atmósfera de hidrógeno; la reacción subsecuente produce partículas metálicas de tungsteno y H_2O. Las partículas del polvo de tungsteno se consolidan mediante presión y alta temperatura formando varillas simples. Posteriormente estas varillas se trefilan (un proceso de conformado) progresivamente a diámetros más pequeños, hasta que se obtiene el tamaño correcto (figura 1-10).

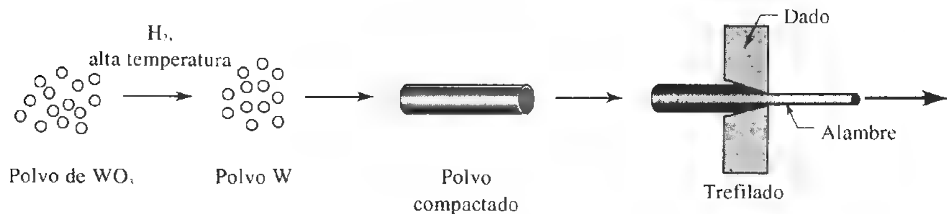


FIGURA 1-10 El óxido de tungsteno se puede reducir a partículas de polvo de metal de tungsteno, que se compactan en una forma simple y luego se estiran para obtener alambre.

1-4 Efectos ambientales sobre el comportamiento de los materiales

La relación estructura-propiedades-procesamiento se modifica por el medio ambiente al cual está sujeto el material, incluyendo la alta temperatura y la corrosión.

Temperatura Los cambios en temperatura alteran de manera notable las propiedades de los materiales (figura 1-11). Los materiales que han sido endurecidos por ciertos tratamientos térmicos o ciertas técnicas de conformado pueden perder súbitamente su resistencia al ser calentados. Las temperaturas elevadas modifican la estructura de la cerámica y hacen que los polímeros se derritan o se carbonicen, mientras que las bajas temperaturas pueden causar que un metal o polímero falle por fragilidad, aun cuando las cargas aplicadas sean bajas.

El diseño de materiales resistentes a temperaturas extremas resulta esencial para muchas tecnologías, como se ilustra en el incremento de las temperaturas de operación de los vehículos aéreos y aerospaciales (figura 1-12). Conforme se alcanzan velocidades mayores, ocurre más calentamiento de la superficie externa del vehículo debido a la fricción con el aire. Al mismo tiempo, a temperaturas más altas los motores operan con mayor eficiencia. Por lo que, a fin de conseguir velocidades más altas y ahorro en el consumo de combustible, con los nuevos materiales se han ido incrementando gradualmente las temperaturas permisibles, tanto en la superficie externa como en los motores. Pero los ingenieros de materiales cotidianamente se enfrentan a nuevos retos. El "Aeroplano Aerospacial Nacional", una aeronave moderna avanzada, que se pretende lleve pasajeros de un lado al otro del Océano Pacífico en menos de tres horas, requerirá desarrollar materiales y técnicas de procesamiento aún más exóticos, para tolerar las temperaturas más altas que se encontrarán.

Corrosión La mayor parte de los metales y los polímeros reacciona ante el oxígeno y otros gases, particularmente a temperaturas elevadas. Los metales y los cerámicos pueden desintegrarse (figura 1-13); los polímeros se pueden volver frágiles. Los líquidos corrosivos también atacan a los materiales y les provocan fallas prematuras (figura 1-14). El ingeniero se encuentra ante el reto de seleccionar materiales y recubrimientos que impidan estas reacciones y que permitan la operación en ambientes extremos.

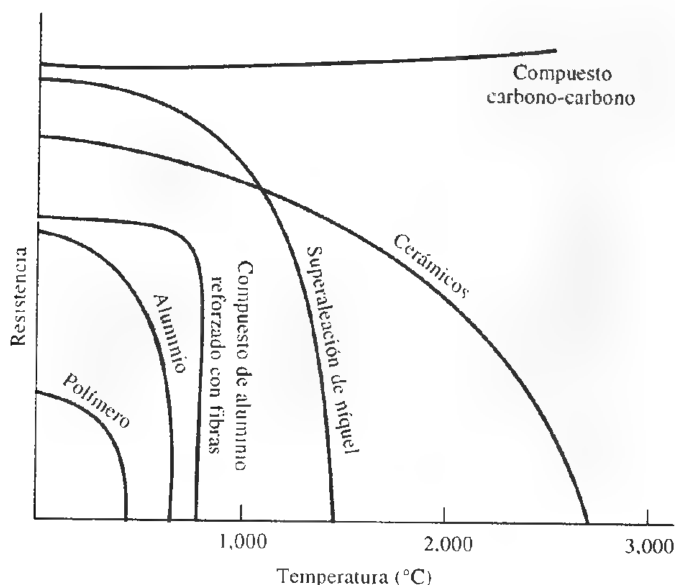


FIGURA 1-11 Al incrementarse la temperatura, normalmente se reduce la resistencia de un material. Los polímeros son adecuados sólo a bajas temperaturas. Algunos compuestos, como los de carbono-carbono, las aleaciones especiales y los cerámicos, tienen excelentes propiedades a altas temperaturas.

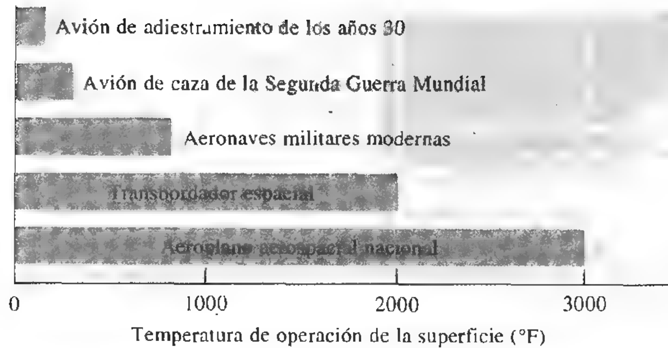


FIGURA 1-12 Las temperaturas de operación para la superficie externa de aeronaves se han incrementado con el desarrollo de materiales. (*Según M. Steinberg,* Scientific American, *Octubre de 1986.*)

EJEMPLO 1-5 Diseño de un proceso para soldar titanio

¿Qué precauciones deberán tomarse al soldar titanio?

SOLUCIÓN

Durante la soldadura, el titanio es calentado a alta temperatura. Esto puede causar cambios perjudiciales en la estructura del titanio, eliminando algunos de los mecanismos de endurecimiento mediante los cuales se obtuvieron las propiedades del metal. Además, a altas temperaturas el titanio reacciona rápidamente ante el oxígeno, hidrógeno y otros gases. El proceso de soldadura debe aportar un mínimo de calor y al mismo tiempo proteger el metal de la atmósfera que lo rodea. Por tanto, pudieran necesitarse gases especiales, como el argón o incluso soldar al vacío. ■

1-5 Diseño y selección de materiales

Cuando se diseña un material para una aplicación dada, deberán tomarse en consideración varios factores. El material debe adquirir las propiedades físicas y mecánicas deseadas, debe ser procesado o manufacturado a la forma deseada, y debe ser una solución económica al problema de diseño. También es esencial la satisfacción de estos requisitos de forma que el entorno quede protegido, quizás fomentando el reciclaje de materiales. Al cumplir con estas necesidades



FIGURA 1-13 Cuando el hidrógeno se disuelve en cobre duro (con oxígeno residual), se produce vapor en las fronteras de grano, creando pequeños huecos. El metal entonces se torna débil, y frágil, y falla con facilidad (x50).

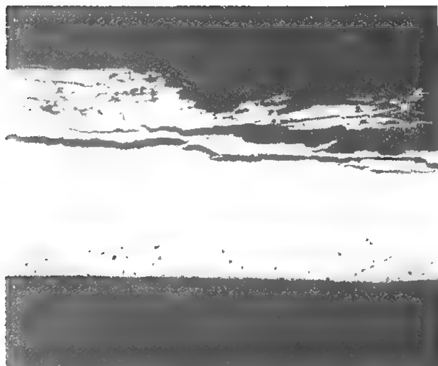


FIGURA 1-14 Ataque por bacterias al aluminio contaminado del tanque de combustible de un jet, causando una corrosión severa, picaduras y finalmente falla (x10).

de diseño, el ingeniero pudiera tener que llegar a algunos compromisos, a fin de obtener un producto de buen desempeño y que al mismo tiempo sea vendible.

Como ejemplo, normalmente se calcula el costo del material con base en el costo por libra de peso. En nuestro diseño y selección deberemos tomar en consideración la **densidad** del material, es decir su peso por unidad de volumen (tabla 1-2). Quizás el aluminio cueste más por libra que el acero, pero sólo tiene una tercera parte del peso del acero. Aunque los componentes que se fabriquen a partir de aluminio tendrían que ser más gruesos, el componente de aluminio pudiera resultar menos costoso que el que se fabrique a partir del acero, en razón a la diferencia en peso.

En algunos casos, particularmente en aplicaciones aerospaciales, el peso resulta crítico, ya que cualquier peso adicional incrementa el consumo de combustible, reduciendo el alcance del vehículo. Al utilizar materiales ligeros pero muy resistentes, los vehículos aerospaciales pueden diseñarse para mejorar el uso del combustible. Muchos vehículos aerospaciales modernos utilizan materiales compuestos en vez de aluminio. Estos compuestos, como los epóxicos reforzados con carbono son más costosos que las aleaciones tradicionales de aluminio; sin embargo, el ahorro en combustible obtenido en función de una más alta **relación resistencia- peso** del compuesto (tabla 1-2) puede compensar el mayor costo inicial de la aeronave.

TABLA 1-2 Relación resistencia-peso de diversos materiales

Material	Resistencia (lb/plg^2)	Densidad (lb/plg^3)	Relaciónresistencia-peso (plg)
Polietileno	1,000	0.03	0.03×10^6
Aluminio puro	6,500	0.098	0.07×10^6
Al_2O_3	30,000	0.114	0.26×10^6
Epóxicos	15,000	0.05	0.30×10^6
Aleación de acero con tratamiento térmico	240,000	0.28	0.86×10^6
Aleación de aluminio con tratamiento térmico	86,000	0.098	0.88×10^6
Compuesto carbono-carbono	60,000	0.065	0.92×10^6
Aleación de titanio con tratamiento térmico	170,000	0.16	1.06×10^6
Compuesto Kevlar-epóxico	65,000	0.05	1.30×10^6
Compuesto carbono epóxico	80,000	0.05	1.60×10^6

RESUMEN

La selección de un material que tenga las propiedades necesarias y el potencial para ser fabricado y convertido, de manera económica y con seguridad, en un producto útil es un proceso complicado, que involucra el conocimiento de la relación estructura-propiedades-procesamiento. Siempre deberán tomarse en consideración varias familias de materiales:

- Los metales tienen buena resistencia, buena ductilidad y formabilidad, buena conductividad eléctrica y térmica, y una resistencia a la temperatura moderada.
- Los cerámicos son resistentes, sirven como buenos aislantes eléctricos y térmicos; a menudo son resistentes al daño por ambientes corrosivos y de temperaturas altas, pero son frágiles.
- Los polímeros tienen una resistencia relativamente baja, no son adecuados para uso a altas temperaturas, tienen una buena resistencia contra la corrosión y, al igual que los cerámicos, proporcionan un buen aislamiento eléctrico y térmico. Los polímeros pueden ser dúctiles o frágiles, dependiendo si se ha seleccionado un polímero termoplástico o termoestable.
- Los semiconductores poseen propiedades eléctricas y ópticas únicas que hacen de ellos componentes esenciales en dispositivos electrónicos y de comunicación.
- Los compuestos son mezclas de materiales que proporcionan combinaciones únicas de propiedades mecánicas y físicas que no pueden encontrarse en ningún material por sí solo.

Conforme estudiemos estos materiales, llegaremos a comprender los fundamentos de su estructura, su efecto en el comportamiento de dicho material, y el papel que juega el procesamiento y el ambiente en la relación entre estructura y propiedades. En particular, nuestro análisis proporcionará la base para el diseño de materiales, componentes y sistemas seguros y económicos.

GLOSARIO

Aleaciones Combinaciones de metales que mejoran las características generales de los mismos.

Cerámicos Grupo de materiales que se caracterizan por una buena resistencia y altas temperaturas de fusión, pero con ductilidad y conductividad eléctrica deficientes. Típicamente, las materias primas cerámicas son compuestos de elementos metálicos y no metálicos.

Compuestos Grupo de materiales formados a partir de mezclas de metales, cerámicos o polímeros, de manera que se obtengan combinaciones de propiedades poco comunes.

Densidad Masa por unidad de volumen de un material, por lo general expresado en unidades g/cm^3.

Estructura cristalina Arreglo de los átomos en un material con un patrón regular repetible.

Fase Un material que tiene en todas las partes la misma composición, estructura y propiedades en condiciones de equilibrio.

Metales Grupo de materiales que tienen características generales de buena ductilidad, resistencia y conductividad eléctrica.

Polimerización Proceso mediante el cual se unen moléculas orgánicas formando moléculas gigantes, es decir, polímeros.

Polímeros Grupo de materiales normalmente obtenidos al unir moléculas orgánicas en cadenas o redes moleculares gigantescas. Los polímeros se caracterizan por baja resistencia, bajas temperaturas de fusión y pobre conductividad eléctrica.

Propiedades físicas Describen características como color, elasticidad, conductividad eléctrica o térmica, magnetismo y comportamiento óptico, que por lo general no se alteran por fuerzas que actúan sobre el material.

Propiedades mecánicas Propiedades de un material, como la resistencia, que describen la forma en que un material soporta fuerzas aplicadas, incluyendo fuerzas de tensión y de compresión, fuerzas de impacto, fuerzas cíclicas o de fatiga, o fuerzas a altas temperaturas.

Relación resistencia-peso La resistencia de un material dividida entre su densidad; los materiales con alta relación resistencia-peso son resistentes pero ligeros.

Semiconductores Grupo de materiales que tienen una conductividad eléctrica intermedia y otras propiedades físicas no usuales.

Termoestables Grupo especial de polímeros que normalmente son bastante frágiles. Estos polímeros típicamente tienen una estructura de red tridimensional.

Termoplásticos Grupo especial de polímeros que son fácilmente conformados, en formas útiles. Normalmente, estos polímeros tienen una estructura constituida por cadenas de átomos.

PROBLEMAS

1-1 A menudo el hierro se recubre con una delgada capa de zinc cuando se va a utilizar en el exterior. ¿Qué características le da el zinc a este metal recubierto, es decir galvanizado? ¿Qué precauciones deberán tomarse en consideración en la fabricación de este producto? ¿Cómo se afectará la capacidad de reciclaje del producto?

1-2 Se desea producir una cabina transparente para una aeronave. Si se utilizara una cabina cerámica (vidrio de ventana tradicional), las piedras o los pájaros pudieran romperla. Diseñe un material que minimice daños o por lo menos impida que la cabina se rompa en pedazos.

1-3 Los resortes en espiral deben ser muy resistentes y rígidos. El Si_3N_4 es un material resistente y rígido. ¿Se podría seleccionar este material para un resorte? Explique.

1-4 A veces se fabrican indicadores de temperatura a partir de una tira de metal en espiral, la cual se dilata una distancia específica cuando se incrementa la temperatura. ¿Cómo funciona el indicador?; ¿de qué tipo de material se fabricaría el indicador?; y ¿cuales son las propiedades importantes que debe poseer el material del indicador?

1-5 Para el diseño de una aeronave que pueda volar sin detenerse una distancia de 30 kilómetros, mediante energía humana ¿qué tipo de propiedades de materiales son recomendables? ¿Qué materiales podrían ser apropiados?

1-6 Se colocará en órbita un microsatélite de tres pies de diámetro. El satélite contendrá equipo electrónico delicado, que enviar y recibir señales de radio de la Tierra. Diseñe la carcasa exterior dentro de la cual quedará alojado el equipo electrónico. ¿Qué propiedades se requerirán y qué materiales pudieran ser considerados?

1-7 ¿Qué propiedades debe tener la cabeza del martillo de carpintero? ¿Cómo se fabricaría la cabeza de la herramienta?

1-8 El casco de un transbordador espacial está formado por tejas cerámicas adheridas a un recubrimiento de aluminio. Analice los requerimientos de diseño de dicho casco que llevaron a utilizar esta combinación de materiales. ¿Qué problemas para la producción del casco tuvieron que encarar diseñadores y fabricantes?

1-9 Se debe seleccionar un material para los contactos eléctricos de un conmutador eléctrico que frecuentemente se abre y se cierra con fuerza. ¿Qué propiedades deberá poseer el material del contacto? ¿Qué tipo de material recomendaría? ¿Sería una buena selección la alúmina, Al_2O_3? Explique.

1-10 El aluminio tiene una densidad de 2.7 g $/cm^3$. Suponga que se desea producir un material compuesto basado en aluminio con una densidad de 1.5 g $/cm^3$. Diseñe un material que tenga esa densidad. ¿Pudiera ser una posibilidad introducir esferas de polietileno de una densidad de 0.95 g/cm^3 dentro del aluminio? Explique.

1-11 Se deberán identificar distintos materiales sin tener que recurrir al análisis químico o a largos procedimientos de prueba. Describa algunas técnicas posibles de prueba y de clasificación que se pudieran utilizar con base en las propiedades físicas de los materiales.

1-12 Se necesitan separar físicamente distintos materiales en una planta de reciclaje de chatarra. Describa algunos métodos posibles que pudieran utilizarse para separar materiales como polímeros, aleaciones de aluminio y aceros.

1-13 Algunos pistones para motor de automóvil pueden producirse a partir de un material compuesto que contiene pequeñas partículas duras de carburo de silicio en una matriz de aleación de aluminio. Explique el beneficio que aporta cada uno de los materiales del compuesto al pistón. ¿Qué problemas pudieran causar las distintas propiedades de ambos materiales en la producción de dicho componente?

CAPÍTULO 2

Estructura atómica

2-1 Introducción

La estructura de un material puede ser examinada en cuatro niveles: estructura atómica, arreglo de los átomos, microestructura y macroestructura. Aunque la intención principal de este libro es que se comprenda y se pueda controlar la microestructura y la macroestructura de los diversos materiales, primero debemos entender las estructuras atómica y cristalina.

La estructura atómica influye en la forma en que los átomos se unen entre sí; esta comprensión a su vez nos ayuda a clasificar los materiales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros, y nos permite llegar a ciertas conclusiones generales en relación con las propiedades mecánicas y el comportamiento físico de estas cuatro clases de materiales.

2-2 Estructura del átomo

Un átomo está compuesto de un núcleo rodeado por electrones. El núcleo contiene neutrones y protones de carga positiva y tiene una carga positiva neta. Los electrones, de carga negativa, están sujetos al núcleo por atracción electrostática. La carga eléctrica q que llevan cada electrón y cada protón es de 1.60×10^{-19} coulomb (C). Dado que el número de electrones y protones en el átomo es el mismo, en su conjunto el átomo es eléctricamente neutro.

El **número atómico** de un elemento es igual al número de electrones o protones en cada átomo. Por tanto, un átomo de hierro, que contiene 26 electrones y 26 protones, tiene un número atómico de 26.

La mayor parte de la masa del átomo se encuentra en el núcleo. La masa de cada protón y cada neutrón es 1.67×10^{-24} g, pero la de cada electrón es de únicamente 9.11×10^{-28} g. La **masa atómica** M, que corresponde al número promedio de protones y neutrones en el átomo es la masa de una cantidad de átomos igual al **número de Avogadro,** N_A[1] $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ mol^{-1} es el número de átomos o moléculas en un mol o molécula gramo. Por tanto, la masa atómica tiene unidades de g/mol. Una unidad alterna para la masa atómica es la **unidad de masa atómica**. es decir uma, que es 1/12 de la masa del carbono 12. Como un ejemplo, un mol de hierro contiene 6.02×10^{23} átomos y tiene una masa de 55.847 g, es decir 55.847 uma.

[1]A menudo la masa atómica se llama *peso atómico*.

EJEMPLO 2-1

Calcule el número de átomos en 100 g de plata.

SOLUCIÓN

El número de átomos se puede calcular a partir de la masa atómica y del número de Avogadro. Del Apéndice A, la masa atómica, es decir el peso, de la plata es 107.868 g/mol. El número de átomos es:

$$\text{Número de átomos de Ag} = \frac{(100\text{g})\ (6.02 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol})}{107.868\ \text{g/mol}}$$

$$= 5.58 \times 10^{23}$$

■

2-3 Estructura electrónica del átomo

Los electrones ocupan niveles de energía discontinuos dentro del átomo. Cada electrón posee una energía en particular; no existen más de dos electrones en cada átomo con una misma energía. Esto también implica que existe una diferencia de energía discreta entre cualesquiera dos niveles diferentes de energía.

Números cuánticos El nivel de energía al cual corresponde cada electrón queda determinado por cuatro **números cuánticos**. El número de niveles de energía posibles es determinado por los tres primeros números cuánticos.

1. Al número cuántico principal n se le asignan valores enteros 1, 2, 3, 4, 5..... que se refieren a la capa cuántica a la cual pertenece el electrón (figura 2-1). A las **capas cuánticas** también se les asigna una letra; la capa correspondiente a $n = 1$ se le llama K, para $n = 2$ es L, para $n = 3$ es M, y así sucesivamente.

2. El número de niveles de energía en cada capa cuántica está determinado por el **número cuántico acimutal** l y por el **número cuántico magnético** m_l. Los números cuánticos acimutales también tienen asignados números: $l = 0, 1, 2, 3, n - 1$, Si $n = 2$ entonces también existen dos números cuánticos acimutales, $l = 0$ y $l = 1$. Los números acimutales cuánticos se simbolizan mediante minúsculas:

s para $l = 0$	d para $l = 2$
p para $l = 1$	f para $l = 3$

El número cuántico magnético m_l da el número de niveles de energía u orbitales, para cada número cuántico acimutal. El número total de números cuánticos magnéticos para cada l es $2l + 1$. Los valores para m_l se dan en números enteros entre $-l$ y $+l$. Para $l = 2$ existen $2(2) + 1 = 5$ números cuánticos magnéticos, con valores –2,—1, 0, +1 y +2.

3. El **principio de exclusión de Pauli** establece que no puede haber más de dos electrones con giros propios opuestos en cada orbital. Al **número cuántico de espín** m_s se le asignan los valores +1/2 y –1/2 para representar los distintos giros. La figura 2-2 muestra los números cuánticos y los niveles de energía para cada electrón de un átomo de sodio.

La notación abreviada que con frecuencia se utiliza para representar la estructura electrónica de un átomo combina el valor numérico del número cuántico principal, la notación en

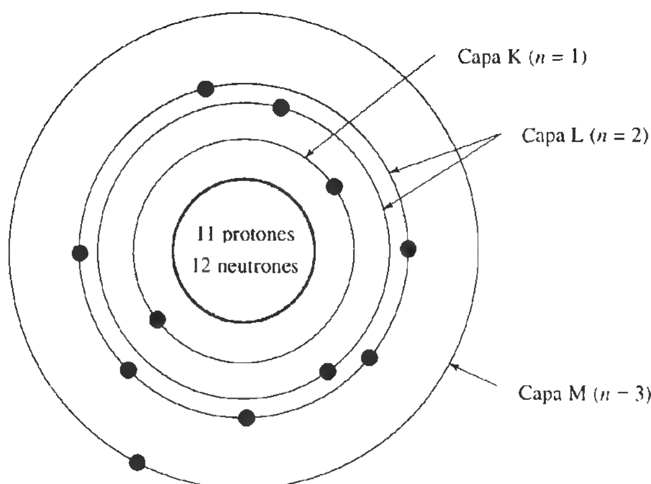


FIGURA 2-1 Estructura atómica del sodio, número atómico 11, mostrando los electrones de las capas cuánticas K, L y M.

minúsculas para el número cuántico acimutal y un superíndice que muestra el número de electrones en cada orbital. La notación abreviada para el germanio, que tiene un número atómico de 32 es:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2 .$$

Las configuraciones electrónicas para los elementos se resumen en el Apéndice C; los niveles energéticos se resumen en la tabla 2-1.

$3s^1$	electrón 11	$n = 3,\ l = 0,\ m_l = 0,\ m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$
$2p^6$	electrón 10	$n = 2,\ l = 1,\ m_l = +1,\ m_s = -\frac{1}{2}$
	electrón 9	$n = 2,\ l = 1,\ m_l = +1,\ m_s = +\frac{1}{2}$
	electrón 8	$n = 2,\ l = 1,\ m_l = 0,\ m_s = -\frac{1}{2}$
	electrón 7	$n = 2,\ l = 1,\ m_l = 0,\ m_s = +\frac{1}{2}$
	electrón 6	$n = 2,\ l = 1,\ m_l = -1,\ m_s = -\frac{1}{2}$
	electrón 5	$n = 2,\ l = 1,\ m_l = -1,\ m_s = +\frac{1}{2}$
$2s^2$	electrón 4	$n = 2,\ l = 0,\ m_l = 0,\ m_s = -\frac{1}{2}$
	electrón 3	$n = 2,\ l = 0,\ m_l = 0,\ m_s = +\frac{1}{2}$
$1s^2$	electrón 2	$n = 1,\ l = 0,\ m_l = 0,\ m_s = -\frac{1}{2}$
	electrón 1	$n = 1,\ l = 0,\ m_l = 0,\ m_s = +\frac{1}{2}$

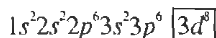
FIGURA 2-2 Conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los once electrones del sodio.

TABLA 2-1 Patrón utilizado para la asignación de electrones a los niveles de energía.

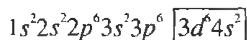
		$l = 0$ (*s*)	$l = 1$ (*p*)	$l = 2$ (*d*)	$l = 3$ (*f*)	$l = 4$ (*g*)	$l = 5$ (*h*)
$n = 1$	(K)	2					
$n = 2$	(L)	2	6				
$n = 3$	(M)	2	6	10			
$n = 4$	(N)	2	6	10	14		
$n = 5$	(O)	2	6	10	14	18	
$n = 6$	(P)	2	6	10	14	18	22

Nota: 2, 6, 10, 14,..., se refieren al número de electrones en cada nivel de energía.

Desviaciones de las estructuras electrónicas esperadas No siempre se sigue la construcción ordenada de la estructura electrónica, particularmente cuando el número atómico es grande y los niveles *d* y *f* se empiezan a llenar. Por ejemplo, esperaríamos que la estructura electrónica del hierro, número atómico 26 fuera:


$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \boxed{3d^8}$$

La estructura real, sin embargo, es:

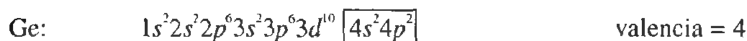

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \boxed{3d^6 4s^2}$$

El nivel 3*d* sin llenar causa el comportamiento magnético del hierro, según se ve en el capítulo 19.

Valencia La **valencia** de un átomo se relaciona con la capacidad del mismo para entrar en combinación química con otros elementos y a menudo queda determinado por el número de electrones en los niveles combinados *sp* más externos. Ejemplos de valencia son:

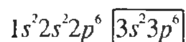

Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2}$ valencia = 2


Al: $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2 3p^1}$ valencia = 3


Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \boxed{4s^2 4p^2}$ valencia = 4

La valencia también depende de la naturaleza de la reacción química. El fósforo tiene una valencia de cinco al combinarse con el oxígeno, pero la valencia del fósforo es de sólo tres—los electrones del nivel 3*p*— ,al reaccionar con el hidrógeno. El manganeso puede tener una valencia de 2, 3, 4, 6 o 7.

Estabilidad atómica y electronegatividad Si un átomo tiene una valencia cero, el elemento es inerte. Un ejemplo es el argón que tiene una estructura electrónica:


$$1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2 3p^6}$$

Otros átomos se comportan como si sus niveles exteriores *sp* estuvieran totalmente llenos con ocho electrones o totalmente vacíos. El aluminio tiene tres electrones en su nivel externo *sp*. Un átomo de aluminio con facilidad cede sus tres electrones externos para vaciar el nivel

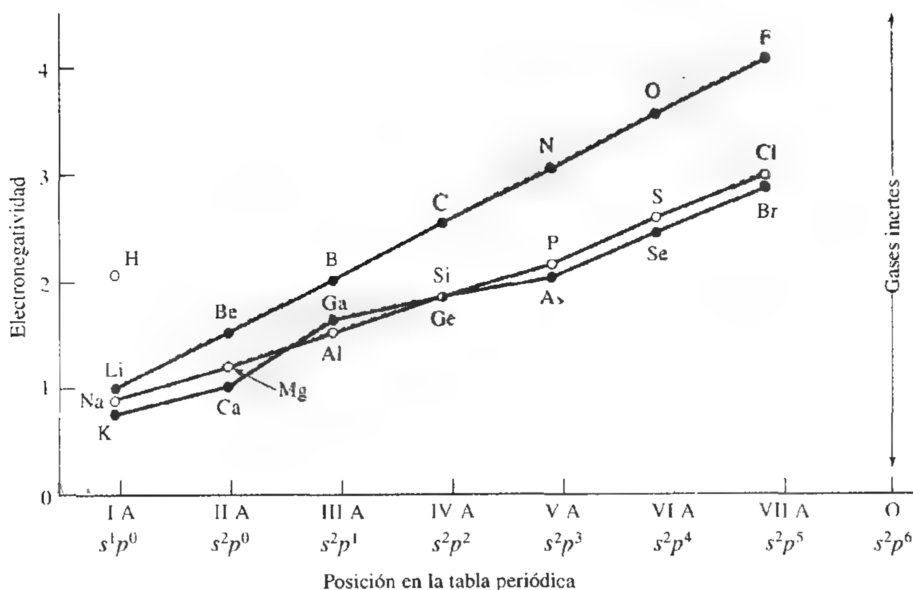


FIGURA 2-3 Electronegatividades de elementos seleccionados, en relación con su posición en la tabla periódica.

3*sp*. Los enlaces atómicos y el comportamiento químico del aluminio quedan determinados con el mecanismo mediante el cual estos tres electrones interactúan con los átomos circundantes.

Por otra parte, el cloro contiene siete electrones en el nivel 3*sp* externo. La reactividad del cloro se debe a su deseo de llenar su nivel de energía externo aceptando un electrón.

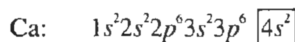
La **electronegatividad** es la tendencia de un átomo a ganar un electrón. Átomos con los niveles externos de energía casi llenos —como el cloro—son fuertemente electronegativos y aceptan electrones con facilidad; con los niveles de energía externos casi vacíos —como el sodio—, con facilidad ceden electrones y son fuertemente **electropositivos**. Elementos con número atómico alto también tienen baja electronegatividad; como sus electrones externos están alejados del núcleo positivo, éstos no permanecen tan fuertemente atraídos hacia el mismo. En la figura 2-3 se muestran las electronegatividades de algunos elementos.

EJEMPLO 2-2

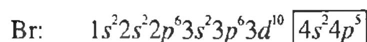
Utilizando sus estructuras electrónicas, compare las electronegatividades del calcio y del bromo.

SOLUCIÓN

Las estructuras electrónicas, obtenidas del Apéndice C, son:



Ca: $1s^22s^22p^63s^23p^6\ \boxed{4s^2}$



Br: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}\ \boxed{4s^24p^5}$

El calcio tiene dos electrones en su orbital 4*s* externo y el bromo tiene siete electrones en su orbital externo 4*s*4*p*. El calcio, con una electronegatividad de 1.0, tiene tendencia a ceder electrones y es fuertemente electropositivo, pero el bromo, con una electronegatividad de 2.8, tiende a aceptar electrones y es muy electronegativo.

La ya familiar tabla periódica, que aparece en la parte interna de la contraportada de este libro, está construida de acuerdo con la estructura electrónica de los elementos. Las filas de la tabla periódica corresponden a las capas cuánticas, o números cuánticos principales. Las columnas, se refieren típicamente al número de electrones en el nivel de energía *sp* más externo y corresponden a la valencia más común.

2-4 Enlaces atómicos

Existen cuatro mecanismos importantes mediante los cuales los átomos se enlazan o unen formando sólidos. En tres de los cuatro mecanismos, el enlace se consigue cuando los átomos llenan sus niveles externos *s* y *p*.

El enlace metálico Los elementos metálicos, que tienen una electronegatividad baja, ceden sus electrones de valencia para formar un "mar" de electrones que rodea a los átomos (figura 2-4). El aluminio, por ejemplo, cede sus tres electrones de valencia, dejando un cuerpo central formado por el núcleo y los electrones internos. En vista de que en este cuerpo central faltan tres electrones cargados negativamente, éste tiene una carga positiva igual a tres. Los electrones de valencia se mueven libremente dentro del mar de electrones y se asocian con varios centros atómicos. Los centros atómicos cargados positivamente se mantienen unidos mediante la atracción mutua con los electrones, produciendo así un fuerte **enlace metálico**.

Dado que sus electrones no están fijos a ninguna posición en particular, los metales son buenos conductores eléctricos. Bajo la influencia de un voltaje aplicado, los electrones de valencia se mueven haciendo que fluya una corriente si el circuito está completo (figura 2-5).

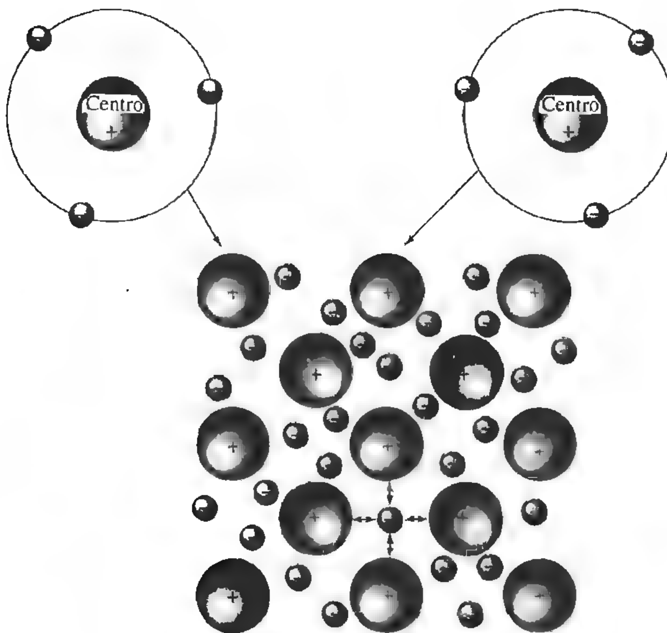


FIGURA 2-4 El enlace metálico se forma cuando los átomos ceden sus electrones de valencia, creando un mar de electrones. Los cuerpos centrales atómicos positivamente cargados quedan enlazados mediante la atracción mutua con los electrones libres de carga negativa.

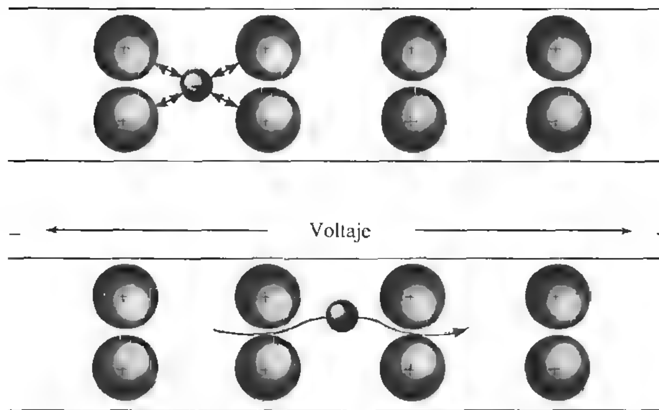


FIGURA 2-5 Cuando se aplica voltaje a un metal, los electrones del mar de electrones se pueden mover fácilmente y conducir la corriente.

EJEMPLO 2-3

Calcule el número de electrones capaces de conducir una carga eléctrica en diez centímetros cúbicos de plata.

SOLUCIÓN

La valencia de la plata es uno, y sólo los electrones de valencia son los que conducen la carga eléctrica. Del Apéndice A, encontramos que la densidad de la plata es de 10.49 g/cm^3. La masa atómica de la plata es 107.868 g/mol.

$$\text{Masa por } 10\text{ cm}^3 = (10\text{ cm}^3)(10.49\text{ g/cm}^3) = 104.9\text{ g}$$

$$\text{Átomos} = \frac{(104.9\text{ g})(6.02 \times 10^{23}\text{ atomos/mol})}{107.868\text{ g/mol}} = 5.85 \times 10^{23}$$

$$\text{Electrones} = (5.85 \times 10^{23}\text{ átomos})(\text{electrón de valencia/átomo})$$
$$= 5.85 \times 10^{23}\text{ electrón de valencia por } 10\text{ cm}^3$$

El enlace covalente Los materiales con **enlace covalente** comparten electrones entre dos o más átomos. Por ejemplo, un átomo de silicio, que tiene una valencia de cuatro, obtiene ocho electrones en su capa externa de energía al compartir sus electrones con otros cuatro átomos de silicio que lo rodean (figura 2-6). Cada punto de contacto representa un enlace covalente; por lo que, cada átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos vecinos mediante cuatro enlaces covalentes.

Para que se formen los enlaces covalentes, los átomos de silicio deben organizarse de manera que los enlaces tengan una **relación direccional** fija entre ellos. En el caso del silicio, esta organización produce un tetraedro, con ángulos de 109.5° entre los enlaces covalentes (figura 2-7).

Aunque los enlaces covalentes son muy fuertes, los materiales enlazados de esta manera por lo general tienen pobre ductilidad y mala conductividad eléctrica y térmica. Para que se mueva un electrón y pueda transportar corriente, debe romperse el enlace covalente, lo que requiere de altas temperaturas o voltajes. Muchos materiales cerámicos, semiconductores y

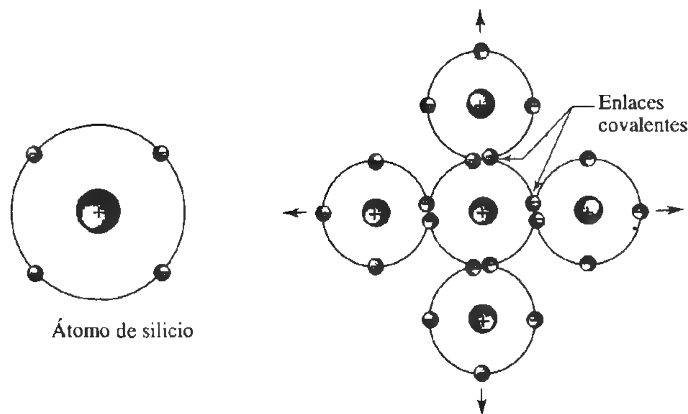


FIGURA 2-6 El enlace covalente requiere que los electrones sean compartidos entre átomos, de tal forma que cada uno de los átomos llene su orbital externo *sp*. En el caso del silicio, con valencia de cuatro, deben formarse cuatro enlaces covalentes.

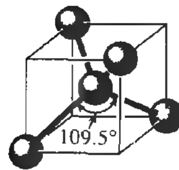


FIGURA 2-7 Los enlaces covalentes son direccionales. En el caso del silicio se forma una estructura tetraédrica, con ángulos de 109.5° entre cada enlace.

polímeros están total o parcialmente enlazados mediante enlaces covalentes, lo que explica la razón por la cual el vidrio se rompe cuando se cae y por qué los ladrillos son buenos materiales aislantes.

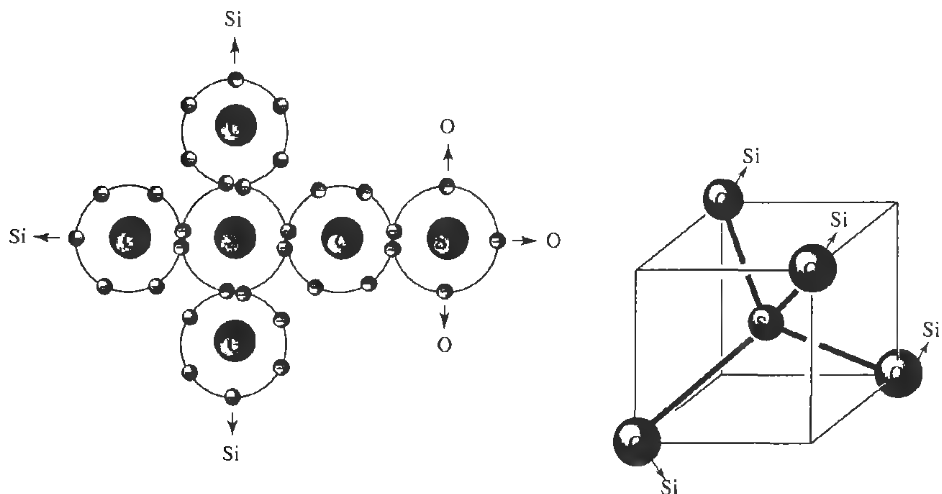


FIGURA 2-8 Estructura tetraédrica del sílice (SiO_2), que contiene enlaces covalentes entre los átomos de silicio y de oxígeno.

EJEMPLO 2-4

Describa cómo el enlace covalente une los átomos de oxígeno y de silicio en la sílice (SiO_2).

SOLUCIÓN

El silicio tiene una valencia de cuatro y comparte electrones con cuatro átomos de oxígeno, dando así un total de ocho electrones para cada átomo de silicio. Sin embargo, el oxígeno tiene una valencia de seis y comparte electrones con dos átomos de silicio, dando al oxígeno un total de ocho electrones.

La figura 2-8 muestra una de las estructuras posibles. Como en la del silicio, el resultado es una estructura tetraédrica.

■

EJEMPLO 2-5 Diseño de un termistor

Un termistor es un dispositivo que se utiliza para indicar la temperatura, aprovechando el cambio en la conductividad eléctrica al modificarse la temperatura. Diseñe un material que pudiera servir como termistor en el rango de temperatura de 500°C a 1000°C

SOLUCIÓN

Deben satisfacerse dos requisitos de diseño: primero, deberá seleccionarse un material con alto punto de fusión; segundo, la conductividad eléctrica del material debe ser sensible a los cambios de temperatura. Pudieran resultar adecuados materiales con enlace covalente. A menudo tienen altas temperaturas de fusión y, conforme aumenta la temperatura se van rompiendo enlaces covalentes aumentando el número de electrones disponibles para transferir cargas eléctricas. El silicio semiconductor es una posibilidad: se funde a 1410°C y está enlazado de manera covalente. Una cierta cantidad de materiales cerámicos también tienen altos puntos de fusión y se comportan como los semiconductores. Los polímeros *no* serían adecuados, aun cuando el enlace principal sea covalente, debido a su relativamente baja temperatura de fusión o de descomposición. ■

El enlace iónico Cuando en un material se encuentran presentes más de un tipo de átomos, uno de ellos puede donar sus electrones de valencia a un átomo distinto, llenando la capa energética externa del segundo átomo. Ambos átomos ahora tendrán su nivel de energía externo lleno (o vacío), y a la vez han adquirido una carga eléctrica y se comportan como iones. El átomo que cede los electrones queda con carga neta positiva y es un **catión**; en tanto que el que acepta los electrones adquiere carga neta negativa y es un **anión**. Los iones de carga opuesta se atraen entonces el uno al otro y producen un **enlace iónico**. Por ejemplo, la atracción entre iones de sodio y cloro (figura 2-9) produce el cloruro de sodio (NaCl) o sal de mesa. La conductividad eléctrica es mala; la carga eléctrica se transfiere mediante el movimiento de iones completos (figura 2-10), los que, por su tamaño, no se desplazan tan fácilmente como los electrones.

EJEMPLO 2-6

Describa el enlace iónico entre el magnesio y el cloro.

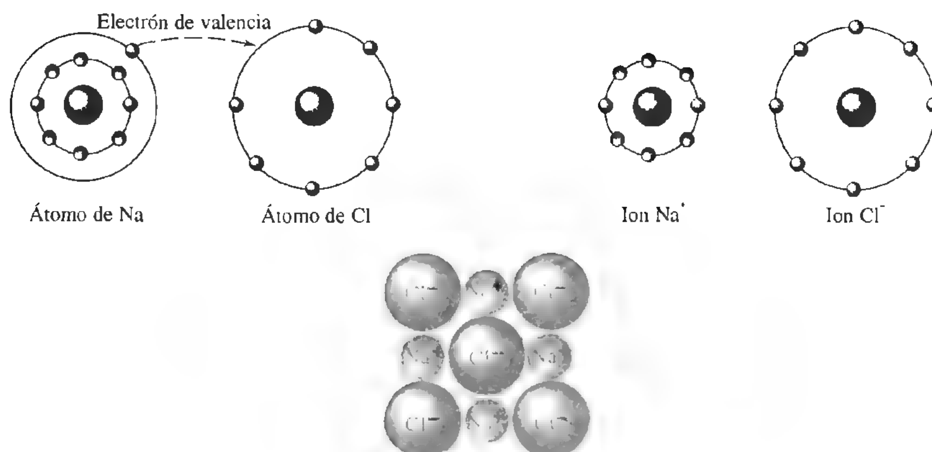


FIGURA 2-9 Se crea un enlace iónico entre dos átomos distintos con electronegatividades diferentes. Cuando el sodio dona su electrón de valencia al cloro, cada uno se convierte en un ion; la atracción ocurre y se forma el enlace iónico.

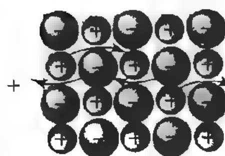
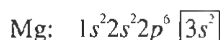


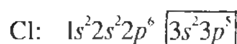
FIGURA 2-10 Cuando a un material iónico se le aplica voltaje, deben moverse iones completos para que fluya una corriente. El movimiento iónico es lento y la conductividad eléctrica es pobre.

SOLUCIÓN

Las estructuras electrónicas y las valencias son:



Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2}$ valencia = 2



Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^2 3p^5}$ valencia = 7

Cada átomo de magnesio cede sus dos electrones de valencia, convirtiéndose en ion Mg^{2+}. Cada átomo de cloro acepta un electrón, convirtiéndose en ion Cl^-. A fin de llenar el enlace iónico, tendrá que haber dos veces más iones cloro que iones magnesio presentes y se forma un compuesto, el $MgCl_2$. ■

Enlaces de Van der Waals Los **enlaces de Van der Waals** unen moléculas o grupos de átomos mediante una atracción electrostática débil. Muchos plásticos, cerámicos, agua y otras moléculas están **polarizadas** de manera permanente; esto es, algunas porciones de la molécula están cargadas positivamente, en tanto que otras lo están negativamente. La atracción electrostática entre regiones de carga positiva de la molécula y regiones de carga negativa de una segunda molécula unen de manera débil ambas moléculas (figura 2-11). Esto, llamado *enlace de hidrógeno*, ocurre cuando una de las regiones polarizadas está formada de átomos de hidrógeno.

El enlace Van der Waals es un **enlace secundario**, aunque los átomos dentro de la molécula o grupo de átomos siguen unidos mediante fuertes enlaces covalentes o iónicos. Al calentar el agua hasta el punto de ebullición se rompen los enlaces de Van der Waals y el agua se con-

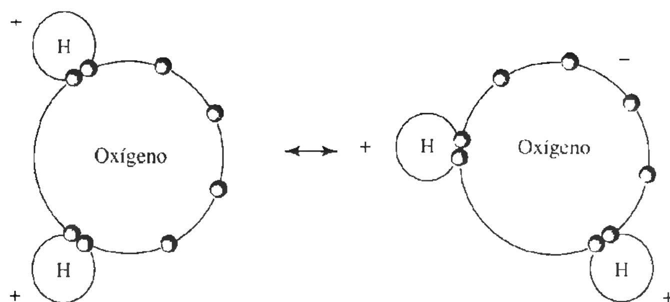


FIGURA 2-11 El enlace de Van der Waals está formado como resultado de la polarización de moléculas o de grupos de átomos. En el agua, los electrones del el oxígeno tienen tendencia a concentrarse lejos del hidrógeno. La diferencia de carga resultante permite que la molécula se enlace débilmente con otras moléculas de agua.

vierte en vapor, pero son necesarias temperaturas mucho más altas para romper los enlaces covalentes que unen los átomos de oxígeno y de hidrógeno.

Los enlaces de Van der Waals pueden modificar de manera notable las propiedades de los materiales. Dado que los polímeros por lo general tienen enlaces covalentes, esperaríamos que

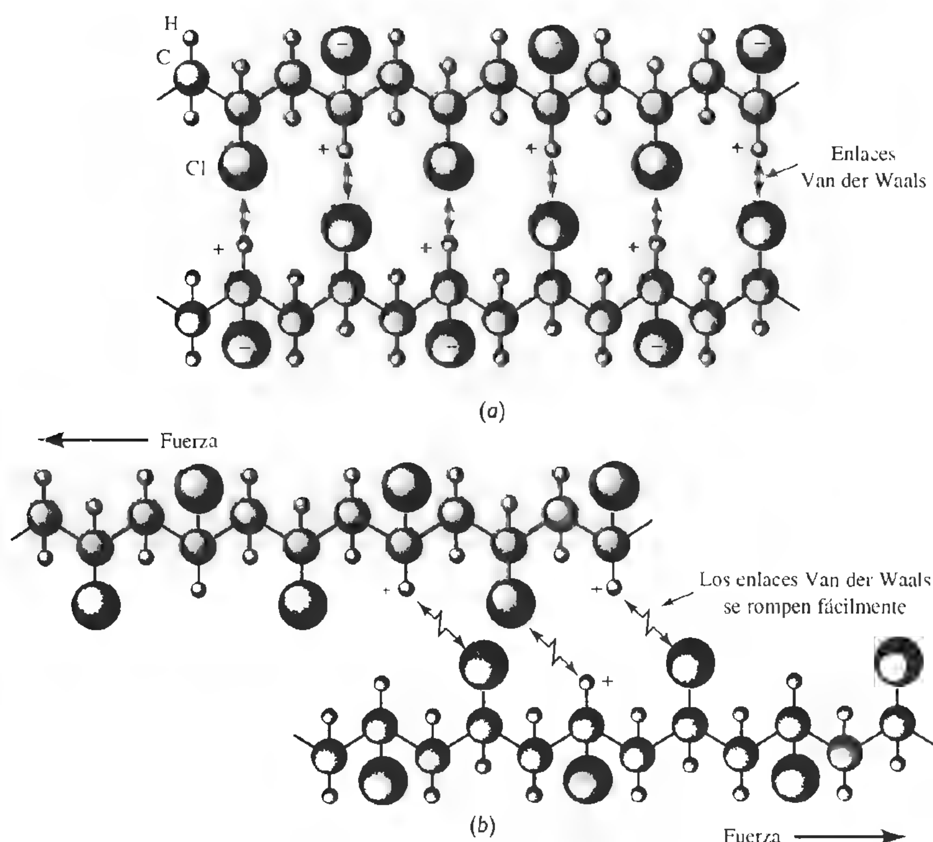


FIGURA 2-12 (a) En el cloruro de polivinilo los átomos de cloro unidos a la cadena del polímero tienen carga negativa y los átomos de hidrógeno carga positiva. Las cadenas están enlazadas débilmente mediante enlaces Van der Waals. (b) Cuando se aplica una fuerza al polímero los enlaces Van der Waals se rompen y las cadenas se deslizan una frente a la otra.

el cloruro de polivinilo (plástico PVC) fuera muy frágil, pero este material contiene moléculas muy largas en forma de cadena (figura 2-12). Dentro de cada una de éstas los enlaces son covalentes, pero las cadenas individuales se unen una con otra mediante enlaces Van der Waals. El cloruro de polivinilo puede ser deformado rompiendo los enlaces Van der Waals, permitiendo que las cadenas se deslicen una frente a la otra.

Enlaces mixtos En la mayor parte de los materiales, el enlace entre átomos es una mezcla de dos o más tipos. Por ejemplo, el hierro está enlazado mediante una combinación de enlaces metálicos y covalentes, lo que impide que los átomos se empaqueten tan eficientemente como pudiéramos esperar.

Los compuestos formados a partir de dos o más metales (**compuestos intermetálicos**) pueden estar enlazados mediante una mezcla de enlaces metálicos e iónicos, particularmente cuando existe una diferencia importante en electronegatividad entre elementos. Dado que el litio tiene una electronegatividad de 1.0 y el aluminio de 1.5, esperaríamos que el AlLi tuviera una combinación de enlaces metálicos e iónicos. Por otra parte, dado que tanto el aluminio como el vanadio tienen electronegatividades de 1.5, tendríamos tendencia a esperar que el Al_3V estuviera unido principalmente por enlaces metálicos.

Muchos compuestos cerámicos y semiconductores, que son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos, tienen una mezcla de enlaces covalentes e iónicos. Conforme aumenta la diferencia de electronegatividad entre los átomos, los enlaces se hacen más iónicos. La fracción del enlace que es covalente puede ser estimada a partir de la ecuación:

$$\text{Fracción covalente} = \exp(-0.25\Delta E^2), \qquad (2\text{-}1)$$

donde ΔE es la diferencia de electronegatividades.

EJEMPLO 2-7

Utilizamos a SiO_2 como ejemplo de un material de enlaces covalentes. ¿Qué fracción del enlace es covalente?

SOLUCIÓN

De la figura 2-3 estimamos la electronegatividad del silicio en 1.8 y la del oxígeno como 3.5. La fracción covalente del enlace es:

$$\text{Fracción covalente} = \exp[\;0.25(3.5 - 1.8)^2] = \exp(-0.72) = 0.486$$

Aunque el enlace covalente representa aproximadamente la mitad del enlace, la naturaleza direccional de estos enlaces juega un papel de importancia en la estructura final del SiO_2

■

2-5 Energía de enlace y espaciamiento interatómico

Espaciamiento interatómico La distancia de equilibrio entre átomos se debe a un equilibrio entre fuerzas de repulsión y de atracción. En el caso del enlace metálico, por ejemplo, la atracción entre electrones y cuerpos centrales atómicos es contrarrestada por la repulsión entre los núcleos de los átomos. El espaciamiento de equilibrio ocurre cuando la energía total del par de átomos llega a un mínimo o cuando ya ninguna fuerza neta actúa, sea para atraer o para repeler los átomos (figura 2-13).

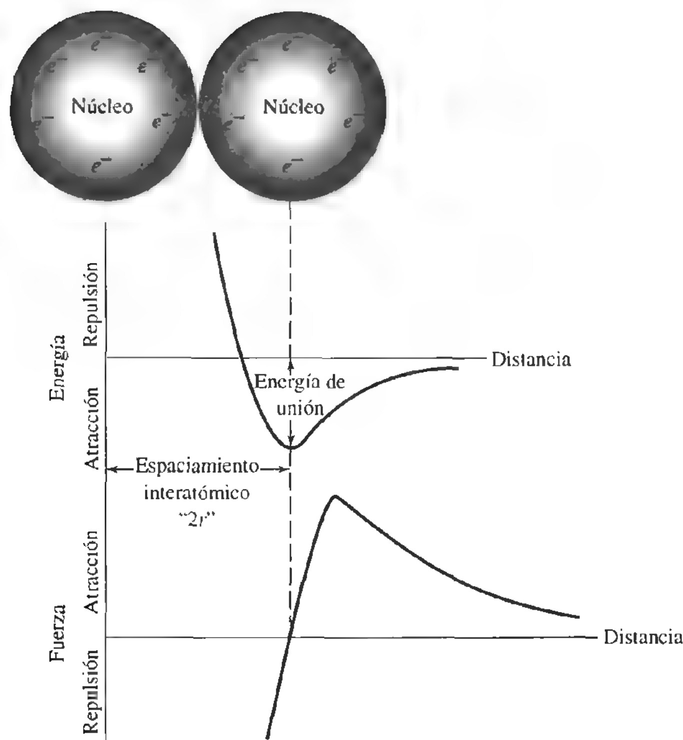


FIGURA 2-13 Los átomos o iones están separados por un espaciamiento de equilibrio, que corresponde al estado de mínima energía de los átomos o iones (o cuando la fuerza de atracción o repulsión entre los átomos o iones es igual a cero).

El espaciamiento interatómico en un metal sólido es igual al diámetro atómico, es decir dos veces el radio atómico *r*. No podemos, sin embargo, utilizar este método tratándose de materiales con enlaces iónicos, dado que el espaciamiento es la suma de dos radios iónicos distintos. Los radios atómicos e iónicos para los elementos aparecen listados en el Apéndice B y se utilizarán en el siguiente capítulo.

En la figura 2-13 el valor mínimo de la energía es la **energía de unión**, es decir, la energía requerida para crear o romper el enlace. En consecuencia, los materiales que tengan una

TABLA 2-2 Energías de unión para los 4 mecanismos de enlace

Enlace	Energía de unión (kcal/mol)
Iónico	150-370
Covalente	125-300
Metálico	25-200
Van der Waals	< 10

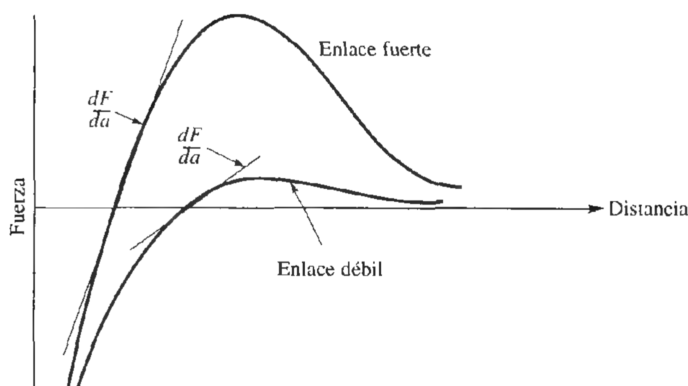


FIGURA 2-14 Curva fuerza-distancia correspondiente a dos materiales, mostrando la relación entre el enlace atómico y el módulo de elasticidad. Una pendiente *dF/da* abrupta corresponde a un módulo alto.

energía de enlace elevada, también tendrán gran resistencia y una elevada temperatura de fusión. Los materiales con enlace iónico tienen una energía de unión particularmente grande, en razón de la gran diferencia en electronegatividad entre iones (tabla 2-2); los metales tienen energías de unión menores, dado que la electronegatividad de los átomos son similares.

Otras propiedades se pueden relacionar con las gráficas de fuerza-distancia y energía-distancia de la figura 2-13. Por ejemplo, el **módulo de elasticidad** de un material, que permite calcular la deformación de un material al aplicársele una fuerza, está relacionado con la pendiente de la curva fuerza-distancia (figura 2-14). Una pendiente abrupta, que se correlaciona con una energía de enlace más alta y un punto de fusión mayor, significa que se requiere de una fuerza mayor para separar los átomos; por lo que este material tendrá un módulo de elasticidad alto.

El **coeficiente de expansión térmica**, que determina cuánto se expandirá o se contraerá un material al modificar su temperatura, también está relacionado con la fuerza de los enlaces

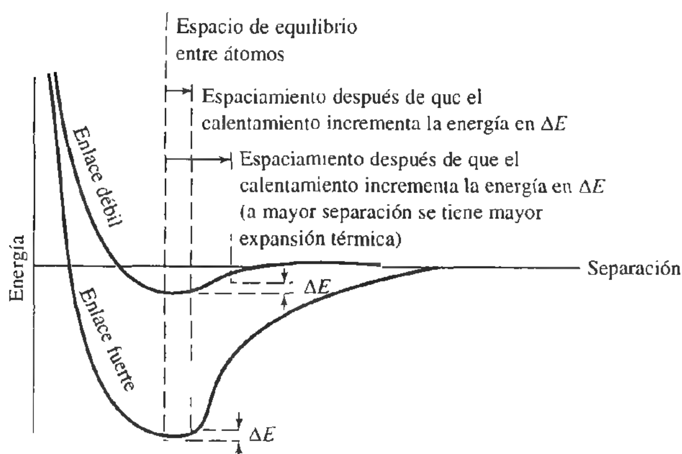


FIGURA 2-15 Curva de energía-espaciamiento para dos átomos. Los materiales que tienen una curva con una depresión estrecha y profunda tienen coeficientes bajos de expansión témica lineal.

atómicos. A fin de que se muevan los átomos desde su espaciamiento de equilibrio, se deberá introducir energía al material. En un material cuya gráfica energía-separación atómica (figura 2-15) presenta una depresión estrecha y profunda debido a un fuerte enlace atómico, los átomos se separarán menos y tendrán un coeficiente de expansión térmica bajo. Los materiales con un coeficiente de expansión térmica bajo mantienen sus dimensiones con mayor precisión al cambiar la temperatura.

EJEMPLO 2-8 Diseño de un brazo para transbordador espacial

El transbordador espacial tiene un brazo manipulador largo que permite a los astronautas lanzar y recuperar satélites. Diseñe un material adecuado para este dispositivo.

SOLUCIÓN

Veamos dos de las muchas consideraciones de diseño. En primer término, el material debe ser rígido, de manera que ocurra poca deformación al aplicar una carga; esta característica ayuda a que el operador maniobre el brazo manipulador con precisión. Generalmente, materiales con enlaces fuertes y punto de fusión altos tienen también un módulo de elasticidad, es decir de rigidez, elevado. En segundo término, el material debe ser ligero para permitir que en órbita se pueda llevar el máximo de carga; por lo que se desea una densidad baja.

Se obtiene una rigidez aceptable a partir de metales de punto de fusión alto (como el berilio y el tungsteno), de los cerámicos y de algunas fibras (como el carbono). El tungsteno, sin embargo, tiene una densidad muy alta, en tanto que los cerámicos son muy frágiles. El berilio, con módulo de elasticidad mayor que el del acero y densidad menor que la del aluminio, pudiera ser un excelente candidato. El material preferido es un compuesto formado de fibras de carbono incrustadas en matriz epóxica; la fibra de carbono tiene un módulo de elasticidad excepcionalmente alto, en tanto que la combinación carbono y epóxica da un material de densidad muy baja.

■

RESUMEN

La estructura electrónica del átomo, que queda descrita por un conjunto de cuatro números cuánticos, ayuda a determinar la naturaleza de los enlaces atómicos y, de ahí, las propiedades físicas y mecánicas de los materiales. Los enlaces atómicos están determinados en parte por la forma en que interactúan los electrones de valencia asociados con cada átomo.

- Para el enlace metálico encontrado en los metales, los electrones de valencia son capaces de moverse con facilidad. En consecuencia, los metales tienden a ser dúctiles y a tener una buena conductividad eléctrica y térmica.
- El enlace covalente que se encuentra en muchos materiales cerámicos, semiconductores y polímeros requiere que los átomos compartan electrones de valencia. Los enlaces son fuertes y altamente direccionales, haciendo que estos materiales sean frágiles y tengan mala conductividad eléctrica y térmica.
- El enlace iónico que se encuentra en muchos cerámicos se produce cuándo un átomo dona un electrón a otro distinto, creando cationes de carga positiva y aniones de carga negativa. Igual que en los materiales enlazados de manera covalente, estos materiales tienen la tendencia a ser frágiles y malos conductores.
- Los enlaces Van der Waals se forman cuando átomos o grupos de átomos tienen una carga eléctrica no simétrica, permitiendo uniones por atracción electrostática. Los enlaces Van der Waals son de particular importancia para comprender el comportamiento de los polímeros termoplásticos.

- La energía de unión está relacionada con la fuerza de los enlaces y es particularmente alta en materiales unidos en forma iónica o covalente. Los materiales con una energía de unión alta, a menudo, tienen una temperatura de fusión elevada, un módulo de elasticidad alto y un coeficiente de expansión térmica bajo.

GLOSARIO

Anión Ion cargado negativamente, producido cuando un átomo, usualmente de un no-metal, acepta uno o más electrones.

Capa cuántica Conjunto de niveles fijos de energía a los cuales corresponden los electrones. Cada electrón en esta capa tiene designados cuatro números cuánticos.

Catión Ion cargado positivamente, producido cuando un átomo, por lo general un metal, cede sus electrones de valencia.

Coeficiente de expansión térmica Grado del cambio de dimensiones de un material al modificarse su temperatura. Un material con un bajo coeficiente de expansión térmica tiende a conservar sus dimensiones cuando la temperatura cambia.

Compuesto intermetálico Compuesto como el Al_3V formado por dos o más átomos metálicos; el enlace es típicamente una combinación de enlaces metálicos e iónicos.

Electronegatividad Tendencia relativa de un átomo a aceptar un electrón y convertirse en un anión. Los átomos fuertemente electronegativos aceptan electrones con facilidad.

Electropositividad Tendencia relativa de un átomo a ceder un electrón y convertirse en un catión. Los átomos fuertemente electropositivos ceden electrones con facilidad.

Energía de unión Energía requerida para separar dos átomos de su espaciamiento de equilibrio a una distancia alejada infinita. De manera alterna, la energía de unión es la fuerza del enlace entre dos átomos.

Enlace covalente Enlace formado entre dos átomos cuando dichos átomos comparten sus electrones de valencia.

Enlace iónico Enlace formado entre dos especies diferentes de átomos, cuando uno de ellos (el catión) dona sus electrones de valencia a otro (el anión). La atracción electrostática une a los iones.

Enlace metálico Atracción electrostática entre los electrones de valencia y los núcleos positivamente cargados de los átomos.

Enlace secundario Enlaces relativamente débiles, como los enlaces Van der Waals y los de hidrógeno, que típicamente unen moléculas entre sí.

Enlace Van der Waals Atracción electrostática débil entre moléculas polares. Las moléculas polares tienen concentraciones de carga positiva y negativa en diferentes lugares.

Espacio interatómico Espaciamiento de equilibrio entre los centros de dos átomos. En los elementos sólidos, el espaciamiento interatómico es igual al diámetro aparente del átomo.

Masa atómica Masa del número de Avogadro de átomos, g/mol. Normalmente, es el número promedio de neutrones y protones en el átomo. También se conoce como peso atómico.

Módulo de elasticidad Grado de deformación de un material cuando se le aplica una fuerza o un esfuerzo. Un material con un módulo de elasticidad alto experimenta muy poca deformación, incluso en el caso de fuerzas elevadas.

Molécula polarizada Molécula cuya estructura hace que algunas de sus partes tengan carga negativa, en tanto que otras tengan carga positiva; así, se logra la atracción electrostática entre moléculas.

Número atómico Número de protones o electrones en un átomo.

Número de Avogadro Número de átomos o moléculas en un mol. El número de Avogadro es 6.02×10^{23} por mol.

Números cuánticos Números que asignan electrones de un átomo a niveles discretos de energía. Los cuatro números cuánticos son el número cuántico principal n, número cuántico acimutal l, el número cuántico magnético m_l y el número cuántico de espín m_s

Principio de exclusión de Pauli No más de dos electrones en un material pueden tener la misma energía. Los dos electrones tienen rotaciones magnéticas opuestas.

Relación direccional Uniones entre átomos en materiales enlazados de manera covalente. que forman ángulos específicos, dependiendo de cada material.

Unidades de masa atómica Masa de un átomo expresado como 1/12 de la masa de un átomo de carbono.

Valencia Número de electrones en un átomo que participan en los enlaces o en las reacciones químicas. Por lo general, la valencia es el número de electrones existentes en el nivel de energía externo *sp*.

PROBLEMAS

2-1 La hoja de aluminio utilizada para guardar alimentos pesa aproximadamente 0.3 g por pulgada cuadrada. ¿Cuántos átomos de aluminio están contenidos en esta muestra de hoja?

2-2 Utilizando las densidades y pesos atómicos que se dan en el Apéndice A, calcule y compare el número de átomos por cm^3 en

(a) plomo y

(b) litio

2-3 Utilizando datos del Apéndice A, calcule el número de átomos de hierro en una tonelada (2000 libras).

2-4 Utilizando los datos del Apéndice A, calcule el volumen en centímetros cúbicos que ocupa un mol de boro.

2-5 A fin de recubrir una pieza de acero que tiene una superficie de 200 plg^2 con una capa de níquel de 0.002 plg. de espesor:

(a) ¿Cuántos átomos de níquel se requieren?

(b) ¿Cuántos moles de níquel se requieren?

2-6 Suponga que un elemento tiene una valencia de 2 y un número atómico de 27. Con base únicamente en los números cuánticos, ¿cuántos electrones deben estar presentes en el nivel de energía 3*d*?

2-7 El indio, cuyo número atómico es 49, no contiene ningún electrón en sus niveles de energía 4*f*. Con base únicamente en esta información, ¿cuál debe ser la valencia del indio?

2-8 Sin consultar el Apéndice C, describa los números cuánticos para cada uno de los 18 electrones de la capa *m* del cobre, utilizando un formato similar al de la figura 2-2.

2-9 En los metales la carga eléctrica se transfiere mediante el movimiento de los electrones de valencia. ¿Cuántos portadores de carga potenciales existen en un alambre de aluminio de 1 mm de diámetro y 100 m de longitud?

2-10 Al incrementar la temperatura de un semiconductor los enlaces covalentes se rompen. Por cada enlace roto dos electrones se liberan para moverse y transportar carga eléctrica. ¿Qué fracción de los electrones de valencia totales están libres para moverse y qué fracción de los enlaces covalentes deben romperse a fin de que 5×10^{15} electrones conduzcan carga eléctrica en 50 g de silicio?

2-11 ¿Qué fracción del total de átomos de silicio debe remplazarse por átomos de arsénico para obtener un millón de electrones libres para moverse en una libra de silicio?

2-12 El metano (CH_4) tiene una estructura tetraédrica similar a la del SiO_2 (figura 2-8), con un átomo de carbono cuyo radio mide 0.77×10^{-8} cm en el centro y átomos de hidrógeno con radio de 0.46×10^{-8} cm en

cuatro de sus ocho esquinas. Calcule el tamaño del cubo tetraédrico del metano.

2-13 El compuesto AlP es un material semiconductor formado por enlaces mixtos, iónico y covalente. Calcule la fracción del enlace iónico.

2-14 Calcule la fracción de enlace iónico en el MgO.

2-15 El enlace en el compuesto intermetálico Ni_3Al es predominantemente metálico. Explique por qué será muy pequeña la fracción de enlace iónico. La electronegatividad del níquel es de aproximadamente 1.8.

2-16 Construya una gráfica con las temperaturas de fusión de los elementos de las columnas IVB a VIIIB de la tabla periódica en función del número atómico (esto es, trace las temperaturas de fusión del Ti hasta el Ni; del Zr al Pd; del Hf hasta el Pt). Analice estas relaciones, con base en los enlaces atómicos y la energía de unión,

(**a**) conforme el número atómico aumenta en cada fila de la tabla periódica y

(**b**) conforme el número atómico aumenta en cada columna de la tabla periódica.

2-17 Construya una gráfica con la temperatura de fusión de los elementos de la columna IA de la tabla periódica en función del número atómico (esto es, trace las temperaturas de fusión del Li hasta el Cs). Analice esta relación, con base en los enlaces atómicos y la energía de unión.

2-18 El berilio y el magnesio, ambos en la columna IIA de la tabla periódica, son metales ligeros. ¿Cuál de los dos tiene el módulo de elasticidad más alto? Explique, considerando la energía de unión, los radios atómicos, y utilizando los esquemas apropiados de la fuerza entre los átomos en función del espaciamiento interatómico.

2-19 El boro tiene un coeficiente de expansión térmica mucho más bajo que el aluminio, aunque ambos están colocados en la columna IIIA de la tabla periódica. Explique, con base en la energía de unión, el tamaño del átomo, y la gráfica de energía contra espaciamiento interatómico, por qué esta diferencia es de esperarse.

2-20 ¿Cuál de los siguientes materiales tiene el módulo de elasticidad más alto, el MgO o el magnesio? Explique.

2-21 ¿Cuál de los siguientes materiales tiene el coeficiente de expansión térmica más alto, el Al_2O_3 o el aluminio? Explique.

2-22 El aluminio y el silicio están uno al lado del otro en la tabla periódica. ¿Cuál de los dos tiene el módulo de elasticidad más alto? Explique.

2-23 Explique por qué el módulo de elasticidad de polímeros termoplásticos simples, como el polietileno y el poliestireno son muy bajos en comparación con los correspondientes de los metales y cerámicos.

2-24 El acero se recubre con una delgada capa de cerámica para protegerlo contra la corrosión. ¿Qué le ocurriría al recubrimiento cuando se incremente de manera significativa la temperatura del acero? Explique.

Problemas de diseño

2-25 Se desea introducir fibras cerámicas en una matriz metálica para producir un material compuesto, que estará sujeto a fuerzas y cambios de temperatura grandes. ¿Qué parámetros de diseño se tomarían en consideración para asegurarse de que las fibras se conservarán intactas, dándole resistencia a la matriz? ¿Qué problemas podrían presentarse?

2-26 Un álabe de turbina fabricado de níquel se puede corroer en un turborreactor. ¿Qué parámetros de diseño se deben tomar en consideración al seleccionar un recubrimiento que no sólo deba proteger de las altas temperaturas de operación, sino que no deba romperse cuando el álabe se enfríe a temperatura ambiente? ¿Qué problemas podrían presentarse? ¿Qué tipos de materiales se deben seleccionar para dicho recubrimiento?

2-27 Un semiconductor extrínseco puede ser producido introduciendo "impurezas" y en el silicio puro. Al hacerlo, los electrones adicionales a los necesarios para formar los enlaces se convierten en parte de la estructura y pueden moverse. Diseñe un sistema de aleaciones que genere esta semiconducción extrínseca en el silicio.

CAPÍTULO 3

Organización atómica

3-1 Introducción

El arreglo atómico juega un papel importante en la determinación de la microestructura y en el comportamiento de un material sólido. Por ejemplo, el arreglo atómico en el aluminio proporciona buena ductilidad, en tanto que en el hierro es la causa de una buena resistencia. Los transductores cerámicos capaces de detectar tumores en el cuerpo humano se basan en un arreglo atómico que produce un desplazamiento permanente de las cargas eléctricas dentro del material. Debido a distintos arreglos atómicos, se puede deformar fácilmente el polietileno, se puede estirar elásticamente el hule, y la epóxica resulta fuerte y quebradiza.
En este capítulo se describirán arreglos atómicos típicos en materiales sólidos perfectos y se desarrollará la nomenclatura utilizada para describirlos. El objetivo es estar preparados para comprender cómo las imperfecciones en el arreglo atómico permiten entender tanto la deformación como el endurecimiento de muchos materiales sólidos.

3-2 Orden de corto alcance comparado con orden de largo alcance

Si no se consideran las imperfecciones que aparecen en los materiales, entonces existen tres niveles de arreglo atómico (figura 3-1).

Sin orden En gases como el argón, los átomos no tienen orden y llenan de manera aleatoria el espacio en el cual está confinado el gas.

Orden de corto alcance Un material muestra **orden de corto alcance** si el arreglo especial de los átomos se extiende sólo a los vecinos más cercanos de dicho átomo. Cada molécula de agua en fase vapor tiene un orden de corto alcance debido a los enlaces covalentes entre los átomos de hidrógeno y oxígeno; esto es, cada átomo de oxígeno está unido a dos átomos de hidrógeno, formando un ángulo de 104.5° entre los enlaces. Sin embargo, las moléculas de agua no tienen una organización especial entre sí.

Una situación similar ocurre en los vidrios cerámicos. En el ejemplo 2-4, se describe la **estructura tetraédrica** en el sílice, que satisface el requisito de que cuatro átomos de oxígeno quedan enlazados de manera covalente a cada átomo de silicio. Dado que los átomos de oxígeno deben formar ángulos de 109.5° para satisfacer los requerimientos de direccionalidad de los

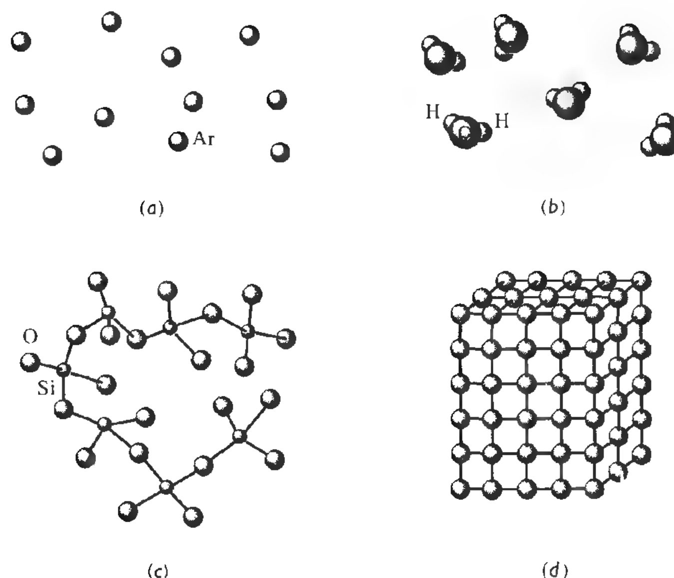


FIGURA 3-1 Los niveles del arreglo atómico en los materiales: (a) los gases inertes no tienen un orden regular en sus átomos. (b, c) Algunos materiales, incluyendo el vapor de agua y el vidrio, tienen orden en una distancia muy corta. (d) Los metales y muchos otros sólidos tienen un orden regular de los átomos que se extiende por todo del material.

enlaces covalentes, se tiene como resultado un orden de corto alcance. Las unidades tetraédricas, sin embargo, pueden estar unidas entre sí de una manera aleatoria.

Los polímeros también despliegan arreglos atómicos de corto alcance que se parecen mucho a la estructura del vidrio de silice. El polietileno está compuesto por cadenas de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada carbono. Dado que éste tiene una valencia de cuatro y que los átomos de carbono e hidrógeno tienen enlaces covalentes, de nuevo se produce una estructura tetraédrica (figura 3-2). Las unidades tetraédricas pueden unirse de manera aleatoria para producir cadenas poliméricas.

Las cerámicas y los polímeros que tienen sólo este orden de corto alcance son materiales **amorfos.** Los **vidrios,** que se forman en sistemas tanto cerámicos como polímeros, son materiales amorfos y a menudo tienen propiedades físicas únicas. Unos cuantos materiales y semiconductores especialmente preparados también poseen sólo orden de corto alcance.

Orden de largo alcance Los metales, semiconductores, muchos materiales cerámicos e incluso algunos polímeros tienen una estructura cristalina en la cual los átomos muestran tanto un orden **de corto alcance** como un **orden de largo alcance**; el arreglo atómico especial se ex-

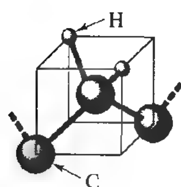


FIGURA 3-2 Estructura tetraédrica en el polietileno.

tiende por todo el material. Los átomos forman un patrón repetitivo, regular, en forma de rejilla o de red. La **red** es un conjunto de puntos, conocidos **como puntos de red**, que están organizados siguiendo un patrón periódico de forma que el entorno de cada punto en la red es idéntico. Uno o más átomos quedan asociados a cada punto de la red.

La red difiere de un material a otro tanto en tamaño como en forma, dependiendo del tamaño de los átomos y del tipo de enlace entre ellos. La **estructura cristalina** de un material se refiere al tamaño, la forma y la organización atómica dentro de la red.

3-3 Celdas unitarias

La **celda unitaria** es la subdivisión de la red cristalina que sigue conservando las características generales de toda la red. En este texto, se verá la celda unitaria y la estructura cristalina de manera indistinta. En la figura 3-3 se muestra una celda unitaria en una red. Al apilar celdas unitarias idénticas, se puede construir toda la red.

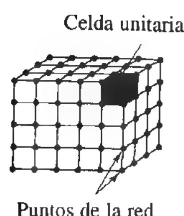


FIGURA 3-3 Una red es un arreglo periódico de puntos que definen un espacio. La celda unitaria (contorno grueso) es una subdivisión de la red que sigue conservando las características de la red.

Se identifican 14 tipos de celdas unitarias o **redes de Bravais** agrupadas en siete sistemas cristalinos (figura 3-4 y tabla 3-1). Los puntos de la red están localizados en las esquinas de las celdas unitarias y, en algunos casos, en cualquiera de las caras o en el centro de la celda unitaria. A continuación se verán algunas características de una red o de una celda unitaria.

Parámetro de red Los **parámetros de la red**, que describen el tamaño y la forma de la celda unitaria, incluyen las dimensiones de los costados de la celda unitaria y los ángulos entre sus costados (figura 3-5). En un sistema cristalino cúbico, solamente es necesaria la longitud de uno de los costados del cubo para describir por completo la celda (se suponen ángulos de 90°, a menos que se especifique lo contrario). Esta longitud, medida a la temperatura ambiente, es el parámetro de red a_0. A menudo la longitud se da en nanómetros (nm), o en Angstroms (Å), donde:

$$1 \text{ nanómetro (nm)} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \text{ Å}$$
$$1 \text{ angstrom (Å)} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$$

Se requieren varios parámetros de red para definir el tamaño y la forma de celdas unitarias complejas. Para una celda unitaria ortorrómbica, se deben especificar las dimensiones de los tres lados de la celda: a_0, b_0, y c_0. Las celdas unitarias hexagonales requieren de dos dimensiones, a_0 y c_0, y el ángulo de 120° entre los ejes a_0. La celda más complicada, la celda triclínica se describe mediante tres longitudes y tres ángulos.

Número de átomos por celda unitaria Cada una de las celdas unitarias está definida por un número específico de puntos de red. Por ejemplo, las esquinas de las celdas se identifican fácil-

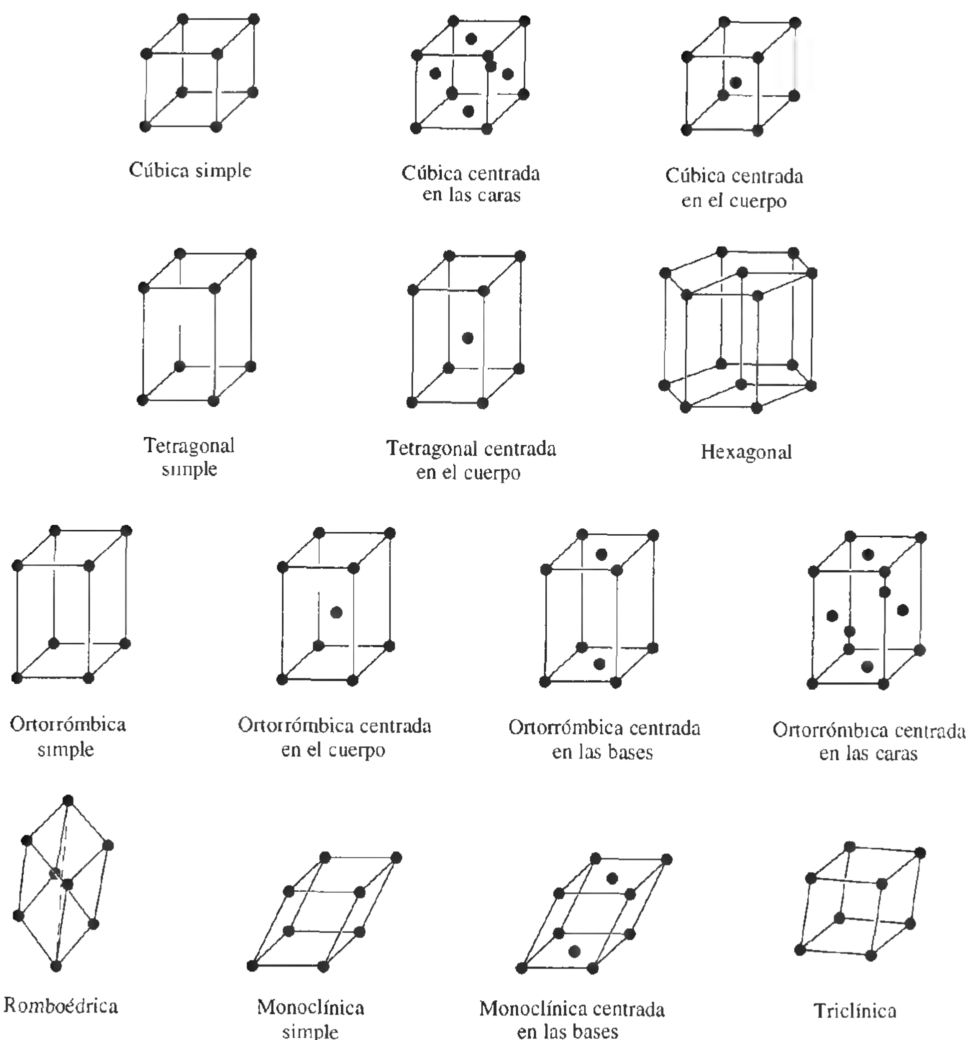


FIGURA 3-4 Los catorce tipos de celdas unitarias, o redes de Bravais, agrupados en siete sistemas cristalinos. Las características de los sistemas cristalinos se resumen en la tabla 3-1.

mente, igual que las posiciones de centrado en el cuerpo (centro de la celda) y centrado en las caras (centrado en las seis caras de la celda, figura 3-4). Al contar el número de puntos de red que corresponden a cada celda unitaria, se deben identificar los puntos de la red que van a ser compartidos por más de una celda unitaria. Un punto de red en la esquina de una celda unitaria estará compartido por siete celdas unitarias adyacentes; sólo una octava parte de cada esquina corresponde a una celda en particular. Por tanto, el número de puntos de red proveniente de todas las posiciones de esquina en una celda unitaria es:

$$\left(\frac{1}{8}\frac{\text{punto de red}}{\text{esquina}}\right)\left(8\,\frac{\text{esquinas}}{\text{celda}}\right) = 1\,\frac{\text{punto de red}}{\text{celda unitaria}}$$

TABLA 3-1 Características de los siete sistemas cristalinos

Estructura	Ejes	Ángulos entre ejes
Cúbica	$a = b = c$	Todos los ángulos de 90°
Tetragonal	$a = b \neq c$	Todos los ángulos de 90°
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos de 90°
Hexagonal	$a = b \neq c$	Dos ángulos de 90° Un ángulo de 120°
Romboédrica	$a = b = c$	Todos los ángulos son iguales y ninguno es de 90°
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de 90° Un ángulo (β) distinto a 90°
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son distintos y ninguno es de 90°

Las esquinas contribuyen con 1/8 de un punto, las caras con 1/2 y las posiciones en el centro del cuerpo contribuyen con todo un punto.

El número de átomos por celda unitaria es el producto del número de átomos por punto de red multiplicado por el número de puntos de red existentes por celda unitaria. En la mayor parte de los metales, se localiza un átomo en cada punto de red, por lo que el número de átomos es igual al número de puntos de red. En la figura 3-6 se muestran las estructuras de las celdas unitarias cúbica simple (CS), cúbica centradssa en el cuerpo (CC) y cúbica centrada en las caras (CCC), con un átomo en cada punto de la red. En estructuras más complicadas, particularmente polímeros y cerámicos, pueden estar asociados varios, e incluso cientos, de átomos con cada punto de la red, formando celdas unitarias muy complejas.

EJEMPLO 3-1

Determine el número de puntos de red por celda en los sistemas cristalinos cúbicos.

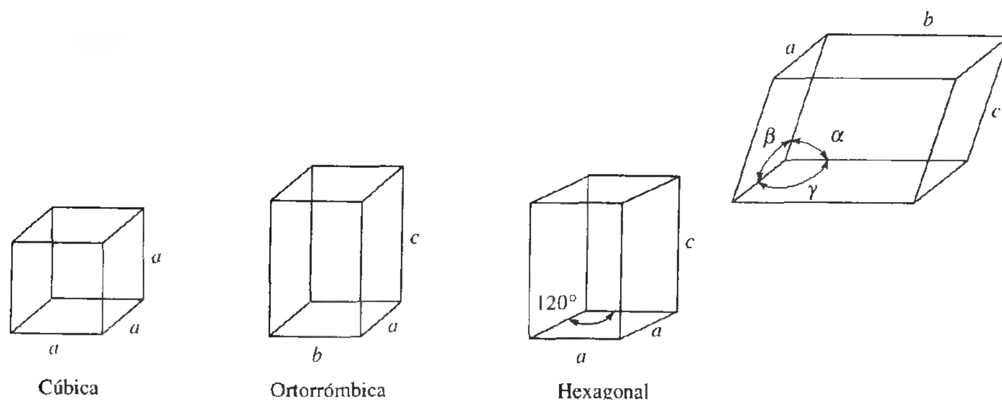


FIGURA 3-5 Definición de parámetros de red y de su uso en tres sistemas cristalinos.



FIGURA 3-6 Los modelos de celdas unitarias cúbica simple (CS), cúbica centrada en el cuerpo (CC) y cúbica centrada en las caras (CCC), suponiendo un solo átomo por punto de red.

SOLUCIÓN

En la celda unitaria CS, los puntos de la red están localizados sólo en las esquinas del cubo:

$$\frac{\text{puntos de la red}}{\text{celda unitaria}} = (8 \text{ esquinas})\left(\frac{1}{8}\right) = 1$$

En las celdas unitarias CC, los puntos de red están localizados en las esquinas y en el centro del cubo:

$$\frac{\text{puntos de la red}}{\text{celda unitaria}} = (8 \text{ esquinas})\left(\frac{1}{8}\right) + (1 \text{ centro})\,(1) = 2$$

En las celdas unitarias CCC, los puntos de red están localizados en las esquinas y en las caras del cubo:

$$\frac{\text{puntos de la red}}{\text{celda unitaria}} = (8 \text{ esquinas})\left(\frac{1}{8}\right) + (6 \text{ caras})\left(\frac{1}{2}\right) = 4$$

■

Radio atómico comparado con el parámetro de la red Las direcciones en la celda unitaria a lo largo de las cuales los átomos están en contacto continuo **son las direcciones compactas.** En estructuras simples, particularmente en aquellas con sólo un átomo por punto de red, se utilizan esas direcciones para calcular la relación entre el tamaño aparente del átomo y el tamaño de la celda unitaria. Al determinar geométricamente la longitud de la dirección, relativa a los parámetros de red y a continuación sumando los **radios atómicos** en esa dirección, es posible determinar la dirección deseada.

EJEMPLO 3-2

Determine la relación entre el radio atómico y el parámetro de red en estructuras CS, CC y CCC cuando existe un átomo en cada punto de la red.

SOLUCIÓN

Al hacer referencia a la figura 3-7, se verá que los átomos se tocan a lo largo de la arista del cubo en las estructuras CS. Los átomos de las esquinas están centrados en los vértices del cubo, por tanto:

$$a_0 = 2r \quad (3\text{-}1)$$

En las estructuras CC, los átomos se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo. que tiene una longitud igual a $\sqrt{3}a_0$. Hay dos radios atómicos correspondientes al átomo central y un radio atómico proveniente de cada uno de los átomos en las esquinas de la diagonal del cuerpo, por lo que:

$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{3}} \quad (3\text{-}2)$$

En las estructuras CCC, los átomos entran en contacto a lo largo de la diagonal de la cara del cubo, que tiene una longitud de $\sqrt{2}a_0$. Hay cuatro radios atómicos en esta longitud: dos radios provenientes del átomo centrado en la cara y un radio por cada esquina, por lo que:

$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad (3\text{-}3)$$

■

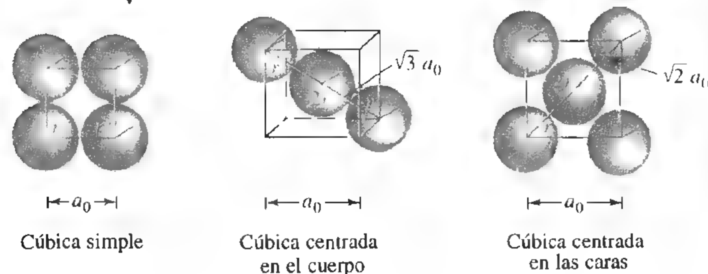


FIGURA 3-7 Relación entre el radio atómico y el parámetro de red en sistemas cúbicos (vea el ejemplo 3-2).

Número de coordinación El número de átomos que tocan a otro en particular, es decir, el número de vecinos más cercanos, es el **número de coordinación** y es una indicación de qué tan estrecha y eficazmente están empaquetados los átomos. En estructuras cúbicas que contengan solamente un átomo por punto de la red, los átomos tienen un número de coordinación relacionado con la estructura de la red. Al revisar las celdas unitarias de la figura 3-8, se aprecia

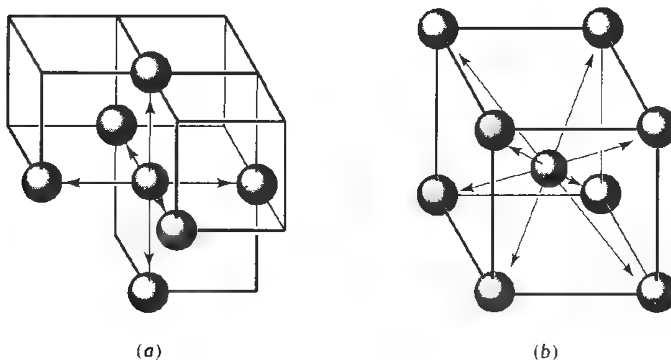


FIGURA 3-8 Ilustración de coordinación entre las celdas unitarias CS (a) y CC (b). En CS seis átomos tocan a cada átomo, en tanto que en CC los ocho átomos de esquina tocan al átomo centrado en el cuerpo.

que cada átomo de la estructura CS tiene un número de coordinación de 6, en tanto que cada átomo de la estructura CC tiene ocho vecinos cercanos. En la sección 3-5, se demostrará que cada átomo en la estructura CCC tiene un número de coordinación de 12, que es el máximo.

Factor de empaquetamiento El **factor de empaquetamiento** es la fracción de espacio ocupada por átomos, suponiendo que los átomos son esferas sólidas. La expresión general para el factor de empaquetamiento es:

$$\text{Factor de empaquetamiento} = \frac{(\text{número de átomos/celda})(\text{volumen de cada átomo})}{\text{volumen de la celda unitaria}} \quad (3\text{-}4)$$

EJEMPLO 3-3

Calcule el factor de empaquetamiento para la celda CCC.

SOLUCIÓN

Existen cuatro puntos de red por celda; si hay un átomo por punto de red, también habrá cuatro átomos por celda. El volumen de un átomo es $4\pi r^3/3$ y el volumen de la celda unitaria es a_0^3.

$$\text{Factor de empaquetamiento} = \frac{(4 \text{ átomos/celda})(\frac{4}{3}\pi r^3)}{a_0^3}$$

Dado que para las celdas unitarias CCC, $a_0 = 4r/\sqrt{2}$:

$$\text{Factor de empaquetamiento} = \frac{(4)(\frac{4}{3}\pi r^3)}{(4r/\sqrt{2})^3} = 0.74$$

■

En los metales, el factor de empaquetamiento de 0.74 de la celda unitaria CCC es el empaquetamiento más eficiente posible. Las celdas CC tienen un factor de 0.68 y las celdas CS un factor de 0.52. Los metales que sólo poseen un enlace de tipo metálico se empaquetan con la máxima eficiencia que les es posible. Los de enlaces mixtos, como el hierro, pueden tener celdas unitarias con un factor de empaquetamiento menor al máximo. Ningún metal ingenieril común tiene la estructura CS, aunque esta estructura se encuentra en materiales cerámicos.

Densidad La densidad teórica de un metal se puede calcular utilizando las propiedades de la estructura cristalina. La fórmula general es:

$$\text{Densidad } \rho = \frac{(\text{átomos/celda})(\text{masa atómica de cada átomo})}{(\text{volumen de la celda unitaria})(\text{número de Avogadro})} \quad (3\text{-}5)$$

EJEMPLO 3-4

Determine la densidad del hierro CC, que tiene un parámetro de red de 0.2866 nm.

SOLUCIÓN

átomos/celda = 2
$a_0 = 0.2866 \text{ nm} = 2.866 \times 10^{-8} \text{ cm}$
Masa atómica = 55.847 g/mol

Volumen de la celda unitaria = $a_0^3 = (2.866 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3 = 23.54 \times 10^{-24}\ \text{cm}^3$/celda
Número de Avogadro $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ átomos/mol

$$\rho = \frac{(2)(55.847)}{(23.54 \times 10^{-24})(6.02 \times 10^{23})} = 7.882\ \text{g/cm}^3$$

La densidad medida es 7.870 g/cm³. La ligera discrepancia entre las densidades teórica y medida es una consecuencia de los defectos en la red.

La estructura hexagonal compacta Una forma especial de la red hexagonal, la estructura hexagonal compacta (HC), se muestra en la figura 3-9. La celda unitaria es el prisma sesgado, que se muestra por separado. La estructura HC tiene un punto de red por celda —uno proveniente de cada una de las ocho esquinas del prisma— pero con cada punto de la red están asociados dos átomos. Un átomo está ubicado en una esquina, en tanto que el otro está localizado dentro de la celda unitaria.

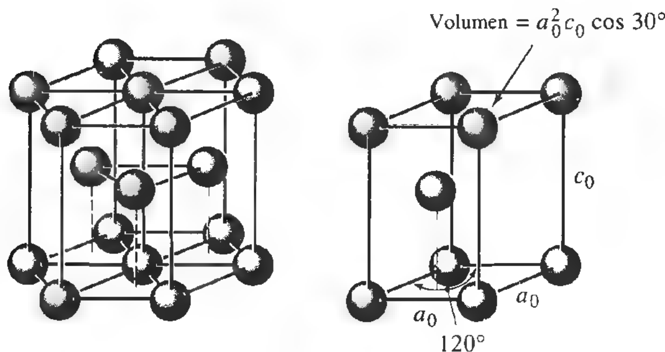


FIGURA 3-9 La red hexagonal compacta (HC) (izquierda) y su celda unitaria (derecha).

En metales HC ideales, los ejes a_0 y c_0 están relacionados entre sí mediante la relación $c/a = 1.633$. Sin embargo, la mayor parte de los metales HC tienen relaciones c/a que difieren ligeramente del valor ideal, en razón de los enlaces mixtos. Dado que la estructura HC, al igual

TABLA 3-2 Características de cristales metálicos comunes

Estructura	a_0 en función de r	Átomos por celda	Número de coordinación	Factor de empaquetamiento	Metales típicos
Cúbica simple (CS)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Ninguno
Cúbica centrada en el cuerpo (CC)	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
Cúbica centrada en las caras (CCC)	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Hexagonal compacta (HC)	$a_0 = 2r$ $c_0 = 1.633\ a_0$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Cd

que la estructura CCC, tiene un factor de empaquetamiento muy eficiente de 0.74 y un número de coordinación de 12, una buena cantidad de metales poseen esta estructura. La tabla 3-2 resume las características de las estructuras cristalinas más importantes en los metales.

3-4 Transformaciones alotrópicas o polimórficas

Los materiales que pueden tener más de una estructura cristalina se llaman **alotrópicos** o **polimórficos.** El término **alotropía** por lo general se reserva para este comportamiento en elementos puros, en tanto que el polimorfismo es un término más general. Quizás haya notado en la tabla 3-2 cómo el hierro y el titanio tienen más de una estructura cristalina. A bajas temperaturas, el hierro tiene una estructura CC, pero a temperaturas más altas se convierte en una estructura CCC. Estas transformaciones dan los fundamentos para el tratamiento térmico del acero y del titanio.

Muchos materiales cerámicos, como el sílice (SiO_2), también son polimórficos. La transformación puede venir acompañada de un cambio en volumen durante el calentamiento o el enfriamiento. De no estar controlado correctamente, este cambio en el volumen hará que el material se agriete y falle.

EJEMPLO 3-5 Diseño de un sensor para medir un cambio de volumen

Para estudiar la forma en que el hierro se comporta a temperaturas elevadas, se deberá diseñar un instrumento que pueda detectar —con una precisión del 1%— el cambio de volumen de un cubo de hierro de 1 cm^3 cuando sea calentado a través de su temperatura de transformación polimórfica. A 911°C el hierro es CC, con un parámetro de red de 0.2863 nm. A 913°C es CCC, con un parámetro de red de 0.3591 nm. Determine la precisión requerida del instrumento de medición.

SOLUCIÓN

El cambio volumétrico durante la transformación se puede calcular a partir de datos cristalográficos. El volumen de la celda unitaria del hierro CC antes de transformarse es:

$$V_{BCC} = a^3 = (0.2863 \text{ nm})^3 = 0.023467 \text{ nm}^3$$

este es el volumen ocupado por *dos* átomos de hierro, ya que existen dos átomos por celda unitaria en la estructura cristalina CC.

El volumen de la celda unitaria en el hierro CCC es:

$$V_{CCC} = a_0^3 = (0.3591 \text{ nm})^3 = 0.046307 \text{ nm}^3$$

Pero este es el volumen ocupado por *cuatro* átomos de hierro, ya que existen cuatro átomos por cada celda unitaria CCC. Por lo tanto se deben comparar dos celdas CC (con un volumen de

$2(0.023467) = 0.046934\ nm^3$) con cada celda CCC. El cambio porcentual en volumen durante la transformación es:

$$\text{Cambio de volumen} = \frac{(0.046307 - 0.046934)}{0.046934} \times 100 = -1.34\%$$

Esto indica que el hierro se contrae al calentarse.

El cubo de 1 cm^3 de hierro se contrae a $1 - 0.0134 = 0.9866\ cm^3$ después de transformarse; por tanto, para conseguir una precisión del 1%, el instrumento debe detectar un cambio de:

$$\Delta V = (0.01)(0.0134) = 0.000134\ cm^3$$

■

3-5 Puntos, direcciones y planos en la celda unitaria

Coordenadas de los puntos Es posible localizar ciertos puntos, como las posiciones de los átomos en la red o en la celda unitaria, construyendo el sistema de coordenadas dextrógiro de la figura 3-10. La distancia se mide en función del número de parámetros de red que habrá que moverse en cada una de las coordenadas x, y y z para pasar desde el origen hasta el punto en cuestión. Las coordenadas se expresan como tres distancias, y separando cada número con comas.

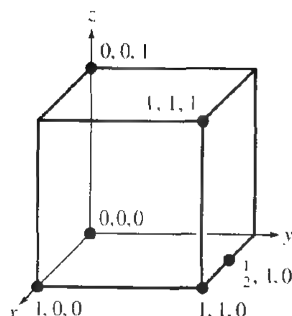


FIGURA 3-10 Coordenadas de puntos seleccionados en la celda unitaria. Los números se refieren a la distancia desde el origen en función de los números de parámetros de red.

Direcciones en la celda unitaria Ciertas direcciones en la celda unitaria son de particular importancia. Los metales se deforman, por ejemplo, en aquellas direcciones a lo largo de las cuales los átomos están en contacto más estrecho. **Los índices de Miller** para las direcciones son la notación abreviada de estas direcciones. El procedimiento que determina los índices de Miller para las direcciones es el siguiente:

1. Utilizando un sistema de coordenadas dextrógiro, determine las coordenadas de dos puntos que estén en esa dirección.
2. Reste las coordenadas del punto inicial de las coordenadas a las del punto final para obtener el número de parámetros de red recorridos en la dirección de cada eje del sistema de coordenadas.
3. Reduzca las fracciones y/o los resultados obtenidos de la resta a los mínimos enteros.
4. Encierre los números en corchetes [ ]. Si se obtiene un signo negativo, represéntelo con una barra sobre el número.

EJEMPLO 3-6

Determine los índices Miller de las direcciones A, B y C de la figura 3-11.

SOLUCIÓN

Dirección A

1. Los dos puntos son 1, 0, 0 y 0, 0, 0
2. 1, 0, 0 – 0, 0, 0 = 1, 0, 0
3. No hay fracciones ni enteros a reducir
4. [100]

Dirección B

1. Los dos puntos son 1, 1, 1 y 0, 0, 0
2. 1, 1, 1 – 0, 0, 0 = 1, 1, 1
3. No hay ni fracciones por simplificar ni enteros por reducir
4. [111]

Dirección C

1. Los dos puntos son 0, 0, 1 y $\frac{1}{2}$, 1, 0
2. 0, 0, 1 – $\frac{1}{2}$, 1, 0 = –$\frac{1}{2}$, –1, 1
3. 2(–$\frac{1}{2}$, –1, 1) = –1, 2, 2
4. [122]

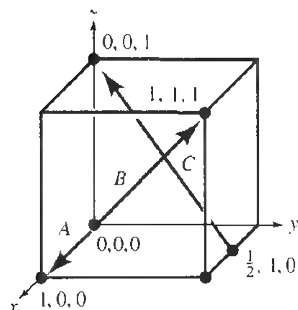


FIGURA 3-11 Direcciones y coordenadas cristalográficas requeridas para el ejemplo 3-6.

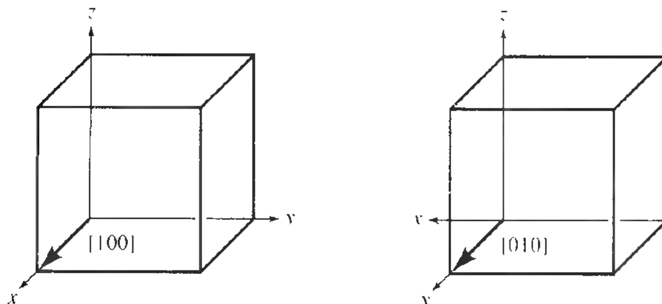


FIGURA 3-12 Equivalencia de direcciones cristalográficas de una familia en sistemas cúbicos.

TABLA 3-3 Direcciones de la forma $\langle 110 \rangle$ en sistemas cúbicos

$$\langle 110 \rangle = \begin{cases} [110] & [\bar{1}\bar{1}0] \\ [101] & [\bar{1}0\bar{1}] \\ [011] & [0\bar{1}\bar{1}] \\ [1\bar{1}0] & [\bar{1}10] \\ [10\bar{1}] & [\bar{1}01] \\ [01\bar{1}] & [0\bar{1}1] \end{cases}$$

Deberán observarse varios puntos acerca del uso de los índices de Miller para las direcciones:

1. Dado que las direcciones son vectores, una dirección y su negativo no son idénticas; [100] no es igual a [100]. Representan la misma línea pero con direcciones opuestas.

2. Una dirección y su múltiplo son *idénticos*; [100] es la misma dirección que [200]. Simplemente se omitió hacer la reducción a mínimos enteros.

3. Ciertos grupos de direcciones son *equivalentes*; sus índices particulares dependen de cómo se construyen las coordenadas. Por ejemplo, en un sistema cúbico, una dirección [100] es equivalente a la dirección [010] si se redefine el sistema de coordenadas según se muestra en la figura 3-12. Es posible referirse a grupos de direcciones equivalentes como **familias de direcciones.** Se utilizan los paréntesis angulares < > para indicar este conjunto, y todas las direcciones de la forma <110> aparecen en la tabla 3-3. Es de esperarse que un material tenga las mismas propiedades en cada una de estas 12 familias de direcciones <110>.

Otra manera de caracterizar direcciones equivalentes es mediante la **distancia de repetición,** es decir, la distancia entre puntos de la red a lo largo de la dirección. Por ejemplo, se podría examinar la dirección [110] en una celda unitaria CCC (figura 3-13); si se parte del punto 0, 0, 0, el siguiente punto de la red estará en el centro de una cara, o en un sitio 1/2, 1/2, 0. La distancia entre los puntos de red es, por tanto, la mitad de la diagonal de la cara, es decir $\frac{1}{2}\sqrt{2}a_0$. En el cobre, que tiene un parámetro de red de 0.36151 nm, la distancia de repetición es 0.2556 nm.

La **densidad lineal** es el número de puntos de red por unidad de longitud a lo largo de una dirección. En el cobre, existen dos distancias de repetición a lo largo de la dirección [110] en cada celda unitaria; dado que esta distancia es $\sqrt{2}a_0 = 0.51125$ nm, entonces:

$$\text{Densidad lineal} = \frac{2 \text{ distancias de repetición}}{0.51125 \text{ nm}} = 3.91 \text{ puntos de red/nm}$$

Observe que la densidad lineal también es el recíproco de la distancia de repetición.

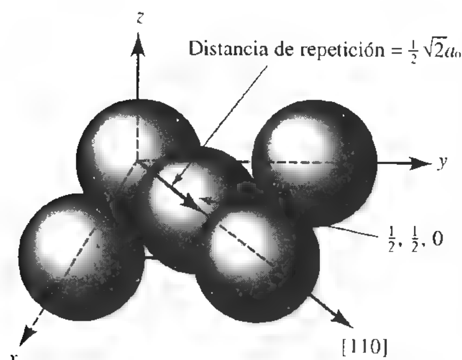


FIGURA 3-13 Cómo determinar la distancia de repetición, la densidad lineal y la fracción de empacamiento para la dirección [110] en cobre CCC.

Finalmente, se podría calcular la **fracción de empaquetamiento** en una dirección en particular, es decir, la fracción verdaderamente cubierta por átomos. En el caso del cobre, en el cual un átomo está localizado en cada punto de la red, esta fracción es igual al producto de la densidad lineal por dos veces el radio atómico. En el caso de la dirección [110] en cobre CCC, el radio atómico $r = \sqrt{2}a_0/4 = 0.12781$ nm. Por tanto, la fracción de empaquetamiento es:

$$\begin{aligned}\text{Fracción de empaquetamiento} &= (\text{densidad lineal})(2r)\\ &= (3.91)(2)(0.12781)\\ &= 1.0\end{aligned}$$

Los átomos están en contacto en la dirección [110], ya que en los metales CCC la dirección [110] es compacta.

Planos en la celda unitaria Ciertos planos de átomos en un cristal también son significativos; por ejemplo, los metales se deforman a lo largo de aquellos planos de átomos que están empaquetados más estrechamente. Se utilizan los índices de Miller como una notación abreviada para identificar estos planos importantes, tal y como se describe en el procedimiento siguiente.

1. Identifique los puntos en los cuales el plano interseca los ejes de coordenadas x, y y z en función del número de parámetros de red. Si el plano pasa a través del origen, el origen del sistema de coordenadas deberá moverse.
2. Tome los recíprocos de estas intersecciones.
3. Elimine las fracciones pero *no* reduzca a los mínimos enteros.
4. Encierre los números resultantes entre paréntesis ( ). De nuevo, los números negativos se escribirán con una barra sobre los mismos.

EJEMPLO 3-7

Determine los índices de Miller de los planos *A*, *B* y *C* de la figura 3-14.

SOLUCIÓN

Plano A

1. $x = 1, y = 1, z = 1$
2. $\frac{1}{x} = 1, \frac{1}{y} = 1, \frac{1}{z} = 1$
3. No hay fracciones a simplificar
4. (111)

Plano B

1. El plano nunca cruza el eje de las z, por lo que $x = 1$, $y = 2$, y $z = \infty$.

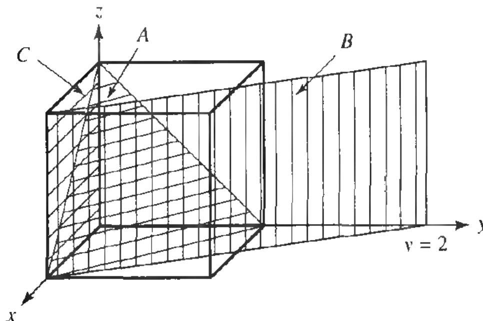


FIGURA 3-14 Planos cristalográficos e intersecciones para el ejemplo 3-7.

2. $\frac{1}{x} = 1, \frac{1}{y} = \frac{1}{2}, \frac{1}{z} = 0$

3. Simplificar fracciones: $\frac{1}{x} = 2, \frac{1}{y} = 1, \frac{1}{z} = 0$

4. (210)

Plano C

1. Se debe mover el origen, ya que el plano pasa a través de 0, 0, 0. Se mueve también el origen un parámetro de red en la dirección y. Entonces, $x =$, $y = -1$, y $z = \infty$.

2. $\frac{1}{x} = 0, \frac{1}{y} = -1, \frac{1}{z} = 0$

3. No hay fracciones que simplificar
4. (010) ■

Deberán anotarse varios aspectos de importancia en los índices de Miller para los planos:

1. Los planos y sus negativos son idénticos (que esto no era cierto en el caso de direcciones). Por tanto, $(020) = (0\bar{2}0)$.

2. Los planos y sus múltiplos no son idénticos (de nuevo, esto resulta ser lo opuesto a lo que se encontró en el caso de direcciones). Es posible demostrar esto definiendo densidades planares y fracciones de empaquetamiento planar. La **densidad planar** es el número de átomos por unidad de superficie cuyo centro está sobre el plano; la fracción de empaquetamiento es el área sobre dicho plano cubierta por dichos átomos. El ejemplo 3-8 muestra cómo se puede calcular esto.

EJEMPLO 3-8

Calcule la densidad planar y la fracción de empaquetamiento planar para los planos (010) y (020) en el polonio cúbico simple, que tiene un parámetro de red de 0.334 nm.

SOLUCIÓN

Los dos planos aparecen dibujados en la figura 3-15. En el plano (010), los átomos están centrados en cada una de las esquinas de la cara del cubo, estando solamente 1/4 de cada átomo en la cara de la celda unitaria. Por tanto, los átomos totales en cada cara es uno. La densidad planar es:

$$\text{Densidad planar (010)} = \frac{\text{átomos por cara}}{\text{área de la cara}} = \frac{\text{un átomo por cara}}{(0.334)^2}$$

$$= 8.96 \text{ átomos/nm}^2 = 8.96 \times 10^{14} \text{ átomos/cm}^2$$

La fracción de empaquetamiento planar está dada por:

$$\text{Fracción de empaquetamiento (010)} = \frac{\text{área de los átomos por cara}}{\text{área de la cara}} = \frac{(1\text{átomo})(\pi r^2)}{(a_0)^2}$$

$$= \frac{\pi r^2}{(2r)^2} = 0.79$$

Sin embargo, no hay átomos centrados en los planos (020). En este caso, la densidad planar y la fracción de empaquetamiento planar son cero. Los planos (010) y (020) no son equivalentes. ■

3. En cada celda unitaria, los **planos de una familia** representan grupos de planos equivalentes que tienen sus índices particulares en función de la orientación del eje coordenado. Se representan estos grupos de planos similares utilizando la notación { }. Los **planos de la familia** {110} en sistemas cúbicos aparecen en la tabla 3-4.

4. En los sistemas cúbicos, una dirección que tiene los mismos índices que un plano es perpendicular a dicho plano.

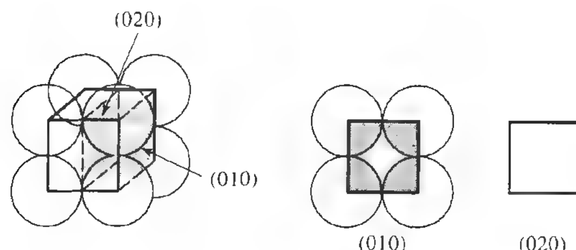


FIGURA 3-15 Las densidades planares de los planos (010) y (020) en unidades de celda CS no son idénticas.

Construcción de direcciones y de planos Para construir una dirección o un plano en la celda unitaria, simplemente se trabaja en forma inversa. El ejemplo 3-9 muestra cómo es posible hacerlo.

TABLA 3-4 Planos de la familia {110} en sistemas cúbicos

{110}	(110)
	(101)
	(011)
	$(1\bar{1}0)$
	$(10\bar{1})$
	(011)

Nota: Los valores negativos de los planos no son planos únicos.

EJEMPLO 3-9

Dibuje (a) la dirección $[1\bar{2}1]$ y (b) el plano $(\bar{2}10)$ en una celda unitaria cúbica.

SOLUCIÓN

a. Dado que se sabe que será necesario desplazarse en la dirección y negativa, se localizará el origen en 0, +1, 0. El punto inicial de la dirección quedará localizado en este nuevo origen. Un segundo punto de la dirección se puede determinar moviendo +1 en la dirección de las x, −2 en la dirección de las y y +1 en la dirección de las z [figura 3-16(a)].

b. Para dibujar el plano $(\bar{2}10)$, primero habrá que calcular los recíprocos de los índices para obtener las intersecciones, esto es:

$$x = \frac{1}{-2} = -\frac{1}{2} \quad y = \frac{1}{1} = 1 \quad z = \frac{1}{0} = \infty$$

Dado que la intersección en x está en una dirección negativa, y se desea dibujar el plano dentro de la celda unitaria, se desplaza el origen +1 en la dirección x hacia 1, 0, 0. Entonces será posible localizar la intersección de x en $-1/2$ y la de y en +1. El plano será paralelo al eje de las z [figura 3-16(b)]. ■

Índices de Miller para las celdas unitarias hexagonales Un conjunto especial de **índices de Miller-Bravais** ha sido diseñado para las celdas unitarias hexagonales debido a la simetría singular del sistema (figura 3-17). El sistema de coordenadas utiliza cuatro ejes en vez de tres, con el eje a_3 redundante. El procedimiento para localizar los índices de los planos es exactamente el mismo que antes, pero se requiere de cuatro intersecciones, dando índices de la forma ($hkil$). En función de la redundancia del eje a_3 y de la geometría especial del sistema, los primeros tres enteros de la designación, que corresponden a las intersecciones de a_1, a_2 y a_3, están relacionados por la ecuación $h + k = -i$.

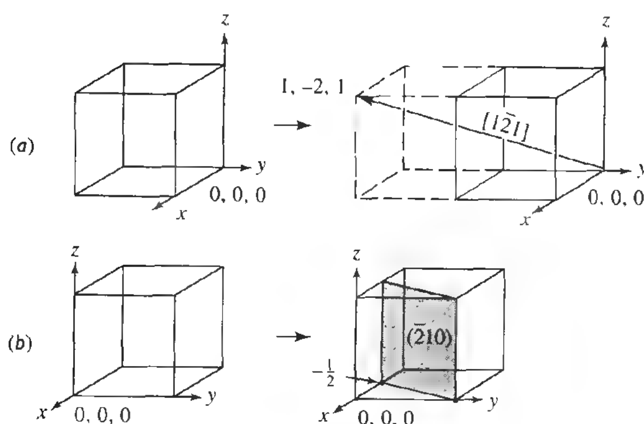


FIGURA 3-16 Construcción de una dirección (a) y de un plano (b) dentro de la celda unitaria (vea el ejemplo 3-9).

Las direcciones en las celdas HC se denotan mediante el sistema de tres o de cuatro ejes. En el caso del sistema de tres ejes, el procedimiento es el mismo que el de los índices de Miller tradicionales; muestras de este procedimiento aparecen en el ejemplo 3-10. Un procedi-

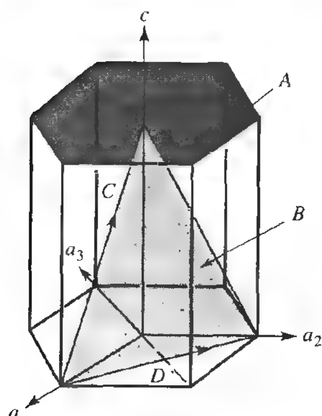


FIGURA 3-17 Índices de Miller-Bravais obtenidos para planos cristalográficos en celdas unitarias HC utilizando un sistema de coordenadas de cuatro ejes.

miento más complicado, mediante el cual la dirección se divide en cuatro vectores, es el que se requiere para el sistema de cuatro ejes. Se determina el número de parámetros de red a mover en cada dirección, a fin de ir desde la "cola" a la "cabeza" de la dirección, en tanto que por razones de consistencia hay que asegurarse de que $h + k = -i$. Esto aparece ilustrado en la figura 3-18, mostrando que la dirección [010] es la misma que la dirección $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

También es posible transformar la notación del sistema de tres ejes al de cuatro para el caso de direcciones utilizando las siguientes ecuaciones, donde h', k' y l' son los índices en el sistema de tres ejes.

$$\left.\begin{aligned} h &= \frac{1}{3}(2h' - k') \\ k &= \frac{1}{3}(2k' - h') \\ i &= -\frac{1}{3}(h' + k') \\ l &= l' \end{aligned}\right\} \tag{3-6}$$

Después de la transformación, los valores de h, k, i y l pueden requerir simplificación de fracciones o reducción a los mínimos enteros.

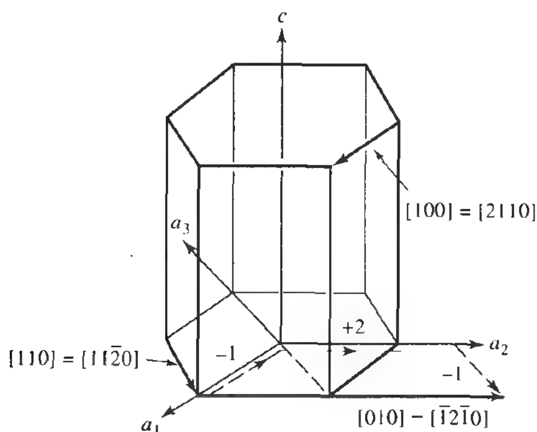


FIGURA 3-18 Direcciones típicas en la celda unitaria HC, utilizando los sistemas tanto de tres como de cuatro ejes. Las líneas punteadas muestran que la dirección [1210] es equivalente a la dirección [010].

EJEMPLO 3-10

Determine los índices de Miller-Bravais para los planos A y B así como para las direcciones C y D de la figura 3-17.

SOLUCIÓN

Plano A

1. $a_1 = a_2 = a_3 = \infty$, $c = 1$
2. $\dfrac{1}{a_1} = \dfrac{1}{a_2} = \dfrac{1}{a_3} = 0$, $\dfrac{1}{c} = 1$

3. No hay fracciones a simplificar.
4. (0001)

Plano B

1. $a_1 = 1, \quad a_2 = 1, \quad a_3 = -\frac{1}{2}, \quad c = 1$
2. $\dfrac{1}{a_1} = 1, \quad \dfrac{1}{a_2} = 1, \quad \dfrac{1}{a_3} = -2, \quad \dfrac{1}{c} = 1$
3. No hay fracciones a simplificar.
4. (1121)

Dirección C

1. Dos puntos son 0, 0, 1 y 1, 0, 0.
2. 0, 0, 1 −1, 0, 0 = −1, 0, 1
3. No hay fracciones que simplificar o enteros a reducir.
4. $[\bar{1}01]$ o $[\bar{2}113]$

Dirección D

1. Dos puntos son 0, 1, 0 y 1, 0, 0.
2. 0, 1, 0 −1, 0, 0 = −1, 1, 0
3. No hay fracciones que simplificar o enteros a reducir.
4. $[\bar{1}10]$ o $[\bar{1}100]$ ■

Planos y direcciones compactas Al examinar la relación entre radio atómico y el parámetro de red, se buscan direcciones compactas, donde los átomos estén en contacto continuo. Ahora se pueden asignar índices de Miller a esas direcciones compactas, según se muestra en la tabla 3-5.

TABLA 3-5 Planos y direcciones compactos

Estructura	Direcciones	Planos
CS	⟨100⟩	Ninguna
CC	⟨111⟩	Ninguna
CCC	⟨110⟩	{111}
HC	⟨100⟩, ⟨110⟩ o ⟨$11\bar{2}0$⟩	(0001), (0002)

También se pueden examinar celdas unitarias CCC y HC más de cerca y descubrir que por lo menos existe un conjunto de planos compactos en cada una de ellas. Los planos compactos aparecen en la figura 3-19. Note que se produce una disposición hexagonal de átomos en dos dimensiones. Los planos compactos son fáciles de encontrar en la celda unitaria HC; se trata de los planos (0001) y (0002) de la estructura HC a los que se les da el nombre especial de **planos basales**. De hecho, se puede construir una celda unitaria HC al apilar planos compactos con una **secuencia de apilamiento**...*ABABAB*... (figura 3-19). Los átomos del plano *B*, que es el plano (0002), se anidan en los valles entre átomos del plano *A*, que es el plano inferior (0001). Si se

coloca un plano de orientación idéntica al plano *A* en los valles del plano *B*, se crea la estructura HC. Observe que todos los planos compactos posibles son paralelos entre sí. Sólo los planos basales —(0001) y (0002)—, son compactos.

De la figura 3-19, se encuentra el número de coordinación de los átomos de la estructura HC. El átomo central en un plano basal está en contacto con otros átomos del mismo plano. Tres átomos en un plano inferior y tres átomos en un plano superior también tocan este mismo átomo. El número de coordinación es 12.

En la estructura CCC, planos compactos son de la forma {111} (figura 3-20). Cuando se apilan planos paralelos (111), los átomos del *B* se anidan en los valles del *A* y los átomos del plano *C* se acomodan sobre los valles tanto del *A* como del *B*. El cuarto plano encaja directamente sobre átomos del *A*. Por tanto, se produce una secuencia de apilamiento ... ***ABCABCABC*** ... utilizando el plano (111). De nuevo, se encuentra que cada uno de los planos tiene un número de coordinación igual a 12.

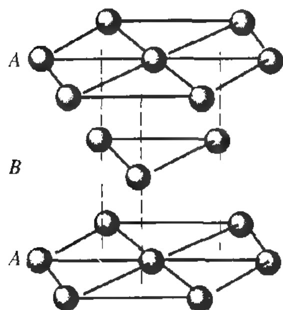


FIGURA 3-19 La secuencia de apilamiento *ABABAB* de planos compactos produce la estructura HC.

A diferencia de la celda unitaria HC, existen cuatro conjuntos de planos compactos no paralelos —(111), (111), (111) y (111)— dentro de una celda CCC. Esta diferencia entre las celdas unitarias CCC y HC —la presencia o ausencia de planos compactos que se intersecan — afectan el comportamiento de metales que tengan estas estructuras.

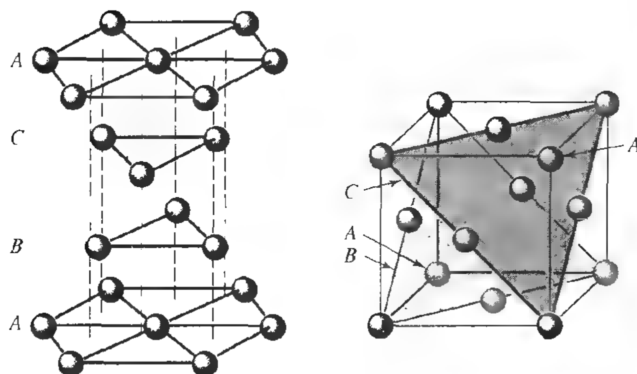


FIGURA 3-20 La secuencia de apilamiento *ABCABCABC* de planos compactos produce la estructura CCC.

Comportamiento isotrópico y anisotrópico Debido a las diferencias del arreglo atómico en los planos y direcciones dentro de un cristal, también varían las propiedades según la dirección. Un material es **anisotrópico** si el valor de sus propiedades depende de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual se mide la propiedad. Por ejemplo, el módulo de elasticidad del aluminio es 75.9 GPa (11×10^6 psi) en las direcciones <111>, pero es de sólo 63.4 GPa (9.2×10^6 psi) en las direcciones <100>. Si los valores de las propiedades son idénticos en todas las direcciones, entonces el cristal es **isotrópico.**

Distancia interplanar La distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller se conoce como **distancia interplanar** d_{hkl}. La distancia interplanar en materiales cúbicos está dada por la ecuación general,

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{3-7}$$

donde a_0 es el parámetro de red y h, k y l representan los índices de Miller de los planos adyacentes considerados.

3-6 Sitios intersticiales

En cualquiera de las estructuras cristalinas que han sido descritas, existen pequeños huecos entre los átomos de la red en los cuales se pueden colocar átomos más pequeños. Estos espacios se conocen como **sitios intersticiales.**

Un átomo, al ser colocado en un sitio intersticial toca dos o más átomos de la red. Este átomo intersticial tiene un número de coordinación igual al número de átomos que toca. La figura 3-21 muestra sitios intersticiales en las estructuras CS, CC, y CCC. El sitio **cúbico**, con un número de coordinación de ocho ocurre en la estructura CS. Los sitios **octaédricos** dan un número de coordinación de seis, en tanto que los **tetraédricos** dan un número de coordinación de cuatro. Como un ejemplo, los sitios octaédricos de las celdas unitarias CC quedan localizados en las caras del cubo; un pequeño átomo colocado en un sitio octaédrico toca los cuatro átomos de las esquinas de la cara, al que está al centro de la celda unitaria, además de otro en la parte central de la celda unitaria adyacente, y nos da un número de coordinación de seis. En las celdas unitarias CCC, existen los sitios octaédricos en los centros de cada orilla del cubo, así como en el centro de la celda unitaria.

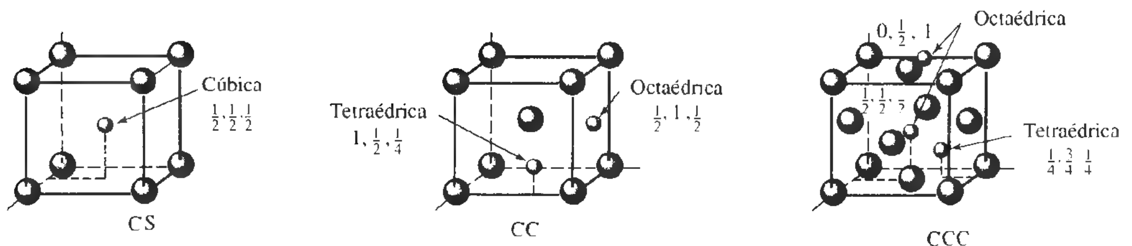


FIGURA 3-21 Localización de los sitios intersticiales en celdas unitarias cúbicas. Sólo se muestran sitios representativos.

EJEMPLO 3-11

Calcule el número de sitios octaédricos que corresponden de *manera única* a una celda unitaria CCC.

SOLUCIÓN

Los sitios octaédricos incluyen las doce orillas en la celda unitaria; sus coordenadas son

$\frac{1}{2}, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, 1, 0 \quad \frac{1}{2}, 0, 1 \quad \frac{1}{2}, 1, 1$
$0, \frac{1}{2}, 0 \quad 1, \frac{1}{2}, 0 \quad 1, \frac{1}{2}, 1 \quad 0, \frac{1}{2}, 1$
$0, 0, \frac{1}{2} \quad 1, 0, \frac{1}{2} \quad 1, 1, \frac{1}{2} \quad 0, 1, \frac{1}{2}$

además de la posición central, 1/2, 1/2, 1/2. Cada uno de los sitios en la orilla de la celda unitaria están compartidos entre cuatro celdas unitarias, por lo cual sólo una cuarta parte de cada sitio corresponde de manera única a cada celda unitaria. Por tanto, el número de sitios que corresponden de manera única a cada celda es

(12 orillas) ($\frac{1}{4}$ por celda) + 1 localización central = 4 sitios octaédricos

Átomos intersticiales con radios ligeramente mayores al radio del sitio intersticial pueden introducirse en dicho sitio, empujando los átomos que lo rodean ligeramente hacia los lados. Sin embargo, los átomos cuyos radios son menores que el del hueco, no podrían acomodarse en el sitio intersticial, porque el ion entonces estaría "suelto" en dicho lugar. Si

TABLA 3-6 Número de coordinación y relación del radio

Número de coordinación	Localización del sitio intersticial	Relación del radio	Representación
2	Lineal	0-0.155	
3	Centro del triángulo	0.155 0.225	
4	Centro del tetraedro	0.225-0.414	
6	Centro del octaedro	0.414-0.732	
8	Centro del cubo	0.732-1.000	

el átomo intersticial fuera demasiado grande, "preferirá" introducirse en un sitio con número de coordinación más grande (tabla 3-6). Por tanto, un átomo cuya relación de radio está entre 0.225 y 0.414 entra en un sitio tetraédrico; si su radio es algo mayor que 0.414, se introducirá en un sitio octaédrico. Cuando los átomos son del mismo tamaño, como en los metales puros, la relación de radio es uno y el número de coordinación 12, como con los metales de estructuras CCC y HC.

EJEMPLO 3-12 Diseño de un muro para absorción de radiaciones

Se desea producir un muro que absorba radiaciones, compuesto de 10,000 esferas de plomo. cada una de ellas de tres centímetros de diámetro, en una arreglo cúbico centrado en las caras. Se decidió que ocurrirá una mejor absorción al llenar los sitios intersticiales con esferas más pequeñas. Determine el tamaño de las esferas de plomo más pequeñas y determine cuántas serán necesarias.

SOLUCIÓN

Es posible aplicar el conocimiento de las estructuras cristalinas para este diseño. Por ejemplo, introducir esferas de plomo pequeñas que simplemente quepan justo en todos los sitios octaédricos entre esferas de 3 cm. Primero, se determinará el diámetro de los sitios octaédricos localizados entre las esferas. La figura 3-22 muestra el arreglo de las esferas en un plano que contiene uno de estos sitios octaédricos.

$$2R + 2r = 2R\sqrt{2}$$
$$r = \sqrt{2}R - R = (\sqrt{2} - 1)R$$
$$r/R = 0.414$$

Esto es coherente con los datos de la tabla 3-6. En vista de que $r/R = 0.414$, el radio de las esferas de plomo pequeñas es

$$r = 0.414R = (0.414)(3 \text{ cm}/2) = 0.621 \text{ cm}.$$

Según el ejemplo 3-11 hay cuatro sitios octaédricos en el arreglo CCC, que también tiene cuatro puntos de red. Por tanto, se necesita la misma cantidad de esferas pequeñas que grandes, es decir, 10,000.

Como ejercicio, usted podría determinar el cambio en el factor de empaquetamiento debido a las esferas pequeñas; también se podrían comparar los sitios tetraédricos con los octaédricos.

■

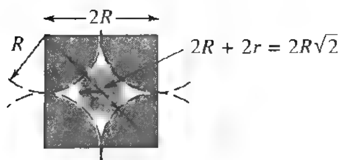


FIGURA 3-22 Cálculo del sitio intersticial octaédrico (para el ejemplo 312).

3-7 Cristales iónicos

Muchos materiales cerámicos contienen enlaces iónicos entre aniones y cationes. Estos materiales iónicos deben tener estructuras cristalinas que aseguren la neutralidad eléctrica, permitiendo, sin embargo, que iones de tamaño distinto se empaquen con eficiencia.

Neutralidad eléctrica Si las cargas en el anión y en el catión son idénticas, el compuesto cerámico tiene la fórmula *AX* y el número de coordinación para cada ion debe ser el mismo, si se desea asegurar el equilibrio correcto de la carga. Como un ejemplo, cada catión puede estar rodeado por seis aniones, en tanto que cada anión está a su vez, rodeado por seis cationes. Sin embargo, si la valencia del catión es + 2 y la del anión −1, entonces deberán estar dos veces más aniones, y la fórmula será de la forma AX_2. La estructura del compuesto AX_2 debe asegurar que el número de coordinación del catión, sea el doble del número de coordinación del anión. Por ejemplo, cada catión puede tener ocho aniones como vecinos más cercanos, en tanto que únicamente cuatro cationes entran en contacto con cada anión.

Radios iónicos Las estructuras cristalinas de los compuestos iónicamente enlazados, a menudo pueden describirse colocando los cationes en los puntos normales de red de una celda unitaria, con los aniones colocados en uno o más de los sitios intersticiales descritos en la sección 3-6. La relación de tamaño de los radios iónicos de anión y catión influye la forma de empaquetamiento y el número de coordinación (tabla 3-6). A continuación se describen algunas estructuras comunes en compuestos cerámicos.

Estructura del cloruro de cesio El cloruro de cesio (CsCl) es cúbico simple: el sitio intersticial "cúbico" lo ocupa el anión Cl (figura 3-23). La relación de radios, r_{Cs}/r_{Cl} = 0.167 nm/0.181 nm = 0.92, determina que el cloruro de cesio tiene un número de coordinación igual a ocho. Se puede representar la estructura como una estructura cúbica simple con dos iones, uno de Cs y uno de Cl, asociados con cada punto de red. Esta estructura es posible cuando el anión y el catión tienen la misma valencia.

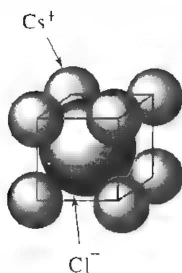


FIGURA 3-23 Estructura del cloruro de cesio, una celda unitaria CS con dos iones (Cs^+ y Cl^-) por punto de red.

EJEMPLO 3-13

Para el KCl, (a) verifique que el compuesto tiene la estructura del cloruro de cesio y (b) calcule el factor de empaquetamiento para el compuesto.

SOLUCIÓN

a. Del Apéndice B, r_K = 0.133 nm y r_{Cl} = 0.181 nm, por lo que:

$$\frac{r_K}{r_{Cl}} = \frac{0.133}{0.181} - 0.735$$

Dado que 0.732 < 0.735 < 1.000, el número de coordinación para cada tipo de ion es ocho y una estructura CsCl es probable.

b. Los iones se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo de la celda unitaria, por lo que:

$$\sqrt{3}a_0 = 2r_K + 2r_{Cl} = 2(0.133) + 2(0.181) = 0.628 \text{ nm}$$

$$a_0 = 0.363 \text{ nm}$$

$$\text{Factor de empaquetamiento} = \frac{\frac{4}{3}\pi\,(0.133)^3 + \frac{4}{3}\pi\,(0.181)^3}{(0.363)^3} = 0.725$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r_K^3(1 \text{ K ion}) + \frac{4}{3}\pi r_{Cl}^3\,(1 \text{ Cl ion})}{a_0^3}$$

■

Estructura del cloruro de sodio La relación de radios para los iones de sodio y de cloro es r_{Na} / r_{Cl} = 0.097 nm/0.181 nm = 0.536; el ion de sodio tiene una carga de +1; el ion de cloro tiene una carga de −1. Por tanto, con base en el equilibrio de cargas y en la relación de radios, cada anión y catión debe tener un número de coordinación de seis. La estructura CCC, con los aniones de Cl en las posiciones CCC y los cationes de Na en los cuatro sitios octaédricos, satisface estos requisitos (figura 3-24). También se puede considerar esta estructura como CCC con dos iones, uno de Na y otro de Cl, asociados en cada punto de red. Muchos materiales cerámicos, incluyendo el MgO, CaO y FeO, tienen esta estructura.

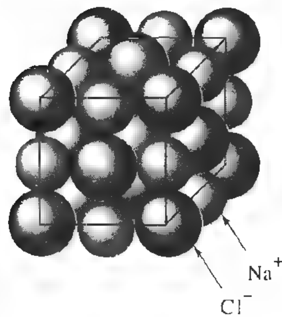


FIGURA 3-24 Estructura del cloruro de sodio, una celda unitaria CCC con dos iones (Na^+ + Cl^-) por punto de red.

EJEMPLO 3-14

Demuestre que el MgO tiene la estructura cristalina del cloruro de sodio y calcule su densidad.

SOLUCIÓN

Del Apéndice B, r_{Mg} = 0.066 nm y r_O = 0.132 nm, por lo que:

$$\frac{r_{Mg}}{r_O} = \frac{0.066}{0.132} = 0.50$$

Dado que 0.414 < 0.50 < 0.732, el número de coordinación para cada ion es seis y la estructura del cloruro de sodio es posible.

Los pesos atómicos son 24.312 y 16 g/mol para el magnesio y el oxígeno respectivamente. Los iones se tocan a lo largo de las orillas del cubo, por lo que:

$$a_0 = 2r_{Mg} + 2r_O = 2(0.066) + 2(0.132) = 0.396 \text{ nm} = 3.96 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\rho = \frac{(4 \text{ iones de Mg})(24.312) + (4 \text{ iones de O})(16)}{(3.96 \times 10^{-8} \text{ cm})^3(6.02 \times 10^{23})} = 4.31 \text{ g/cm}^3$$

■

Estructura de la blenda de zinc Aunque los iones Zn tienen una carga de +2 y el S tiene una carga de –2, la blenda de zinc (ZnS) no puede tener la estructura del cloruro de sodio, ya que r_{Zn}/r_S = 0.074 nm/0.184 nm = 0.402. Esta relación de radios exige un número de coordinación igual a cuatro, lo que a su vez significa que los iones de azufre se introducen en sitios tetraédricos en una celda unitaria, como aparece indicado en la celda unitaria por el pequeño "cubículo" (figura 3-25). La estructura CCC, con cationes Zn en los puntos de red normales y aniones S en la mitad de los sitios tetraédricos pueden aceptar las restricciones tanto del equilibrio de cargas, como del número de coordinación. Una diversidad de materiales, incluyendo el semiconductor GaAs, tienen esta estructura.

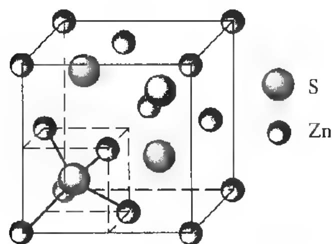


FIGURA 3-25 Celda unitaria de la blenda de zinc.

Estructura de la fluorita La estructura de la fluorita es CCC, con aniones localizados en las ocho posiciones tetraédricas (figura 3-26). Entonces, existen cuatro cationes y ocho aniones por celda y el compuesto cerámico debe tener la fórmula AX_2, como en el fluoruro de calcio o CaF_2. El número de coordinación de los iones de calcio es ocho, pero el correspondiente a los iones de fluoruro es cuatro, asegurando, por tanto, un equilibrio de las cargas.

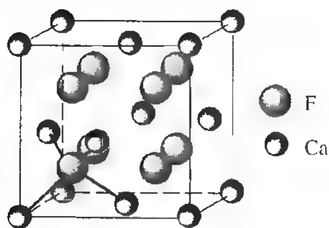


FIGURA 3-26 Celda unitaria de la fluorita.

3-8 Estructuras covalentes

Los materiales con enlace covalente frecuentemente deben tener estructuras complejas, a fin de satisfacer las restricciones direccionales impuestas por el tipo de enlace.

Estructura cúbica de diamante Elementos como el silicio, el germanio y el carbono en su forma de diamante están unidos por cuatro enlaces covalentes y producen un tetraedro [figura 3-27 (a)]. El número de coordinación para cada átomo de silicio es solamente de cuatro, en razón a la naturaleza del enlace covalente.

Como estos grupos tetraédricos están combinados, se puede construir un cubo grande [figura 3-27 (b)]. Este cubo grande contiene ocho cubos más pequeños del tamaño del cubo tetraédrico; sin embargo, sólo cuatro de los cubos contienen tetraedros. El cubo grande es la celda unitaria **cúbica de diamante**, es decir la celda unitaria CD. Los átomos de las esquinas de los cubos tetraédricos proporcionan átomos en los puntos de red CCC normales. Sin embargo, están presentes

cuatro átomos adicionales dentro de la celda unitaria CD de los átomos en el centro de los cubos tetraédricos. Podemos describir la red CD como una red CCC con dos átomos asociados con cada punto de red. Por tanto, deberán existir ocho átomos por celda unitaria.

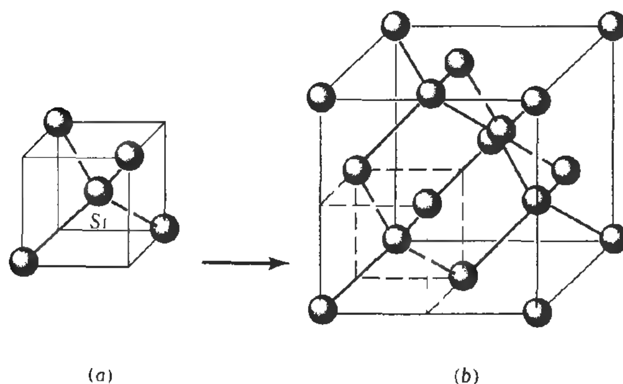


FIGURA 3-27 (a) Celda unitaria tetraédrica y (b) cúbica de diamante (CD). Esta estructura abierta es producida en razón de los requisitos de los enlaces covalentes.

EJEMPLO 3-15

Determine el factor de empaquetamiento del silicio cúbico de diamante.

SOLUCIÓN

Se encontró que los átomos se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo en la celda (figura 3-28). Aunque no hay átomos presentes en todas las posiciones a lo largo de la diagonal del cuerpo, existen huecos que tienen el mismo diámetro que los átomos. En consecuencia:

$$\sqrt{3}a_0 = 8r$$

$$\text{Factor de empaquetamiento} = \frac{(8\text{ átomos/celdas})(\frac{4}{3}\pi r^3)}{a_0^3}$$

$$= \frac{(8)(\frac{4}{3}\pi r^3)}{(8r/\sqrt{3})^3}$$

$$= 0.34$$

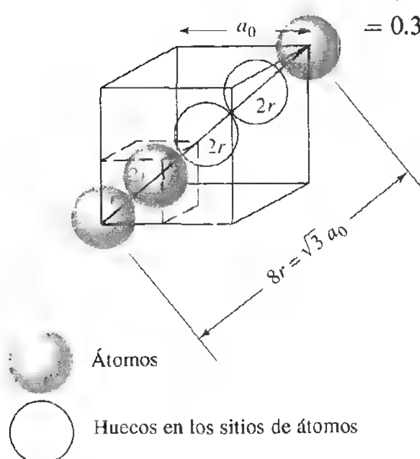


FIGURA 3-28 Cómo determinar la relación entre el parámetro de red y el radio atómico en una celda unitaria cúbica de diamante (para el ejemplo 3-15).

Sílice cristalino En algunas de sus formas, el sílice (es decir, el SiO_2) tiene una estructura cerámica cristalina que es parte covalente y parte iónica. La figura 3-29 muestra la estructura cristalina de una forma del sílice, la cristobalita β que es una estructura CCC complicada. Los radios iónicos del silicio y del oxígeno son 0.042 nm y 0.132 nm respectivamente, por lo que la relación de radios es $r_{Si}/r_O = 0.318$ y el número de coordinación es 4.

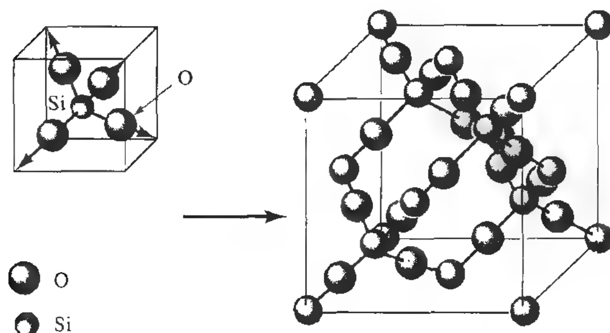


FIGURA 3-29 Los tetraedros del silicio-oxígeno y su combinación para formar la cristobalita β del sílice.

Polímeros cristalinos Un cierto número de polímeros pueden formar una estructura cristalina. Las líneas punteadas en la figura 3-30 resaltan la celda unitaria para la red del polietileno. Éste se obtiene uniendo moléculas C_2H_4 para producir largas cadenas de polímeros que forman una celda unitaria ortorrómbica. Algunos polímeros, incluyendo el nylon, pueden tener varias formas polimórficas.

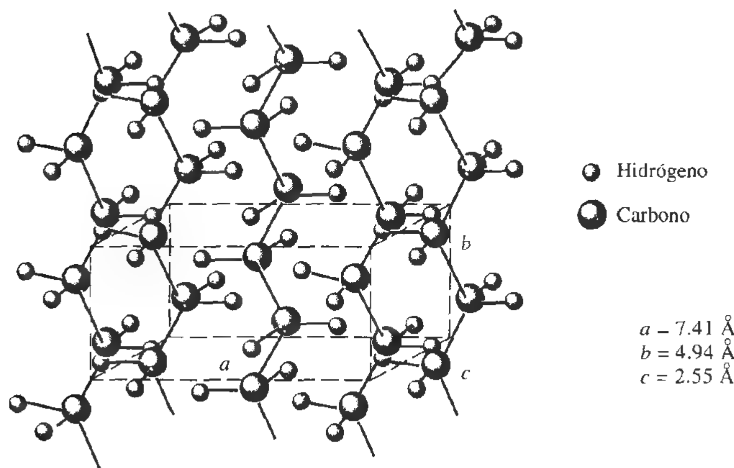


FIGURA 3-30 Celda unitaria del polietileno cristalino.

EJEMPLO 3-16

¿Cuántos átomos de carbono y de hidrógeno existen en cada celda unitaria de polietileno cristalino? Existen el doble de átomos de hidrógeno que de átomos de carbono en la cadena. La densidad del polietileno es de aproximadamente 0.9972 g/cm^3.

SOLUCIÓN

Si x es el número de átomos de carbono, entonces $2x$ será el número de átomos de hidrógeno. De los parámetros de red que aparecen en la figura 3-30:

$$\rho = \frac{(x)(12 \text{ g/mol}) + (2x)(1 \text{ g/mol})}{(7.41 \times 10^{-8} \text{ cm})(4.94 \times 10^{-8} \text{ cm})(2.55 \times 10^{-8} \text{ cm})(6.02 \times 10^{23})}$$

$$0.9972 = \frac{14x}{56.2}$$

$x = 4$ átomos de carbono por celda

$2x = 8$ átomos de hidrógeno por celda ■

3-9 Difracción de rayos X

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como **difracción**. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la **ley de Bragg,**

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}, \tag{3-8}$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz (figura 3-31).

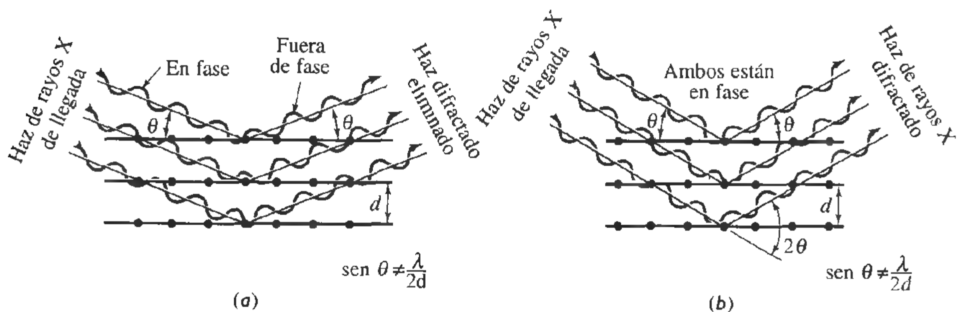


FIGURA 3-31 Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En un **difractómetro,** un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción (figura 3-32). Si se conoce la lon-

gitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción.

Para identificar la estructura cristalina de un material cúbico, se anota el patrón de las líneas de difracción, típicamente, mediante la creación de una tabla de valores del $\text{sen}^2\theta$. Al combinar la ecuación 3-7 con la ecuación 3-8 para la distancia interplanar, se obtiene:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) \tag{3-9}$$

En metales cúbicos simples, todos los planos posibles producirán difracciones, dando un patrón $h^2 + k^2 + l^2$ de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8.... En metales cúbicos centrados en el cuerpo, la difracción proviene únicamente de aquellos planos que tengan una suma entera par $h^2 + k^2 + l^2$ de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16,... Por lo que se refiere a los metales cúbicos centrados en las caras existe más interferencia destructora y los planos que se difractarán son los que tengan una suma $h^2 + k^2 + l^2$ de 3, 4, 8, 11, 12, 16,... Calculando los valores de $\text{sen}^2\theta$ y a continuación encontrando el patrón apropiado, se puede determinar la estructura cristalina de los metales que tengan una de estas estructuras simples, según se ilustra en el ejemplo 3-17.

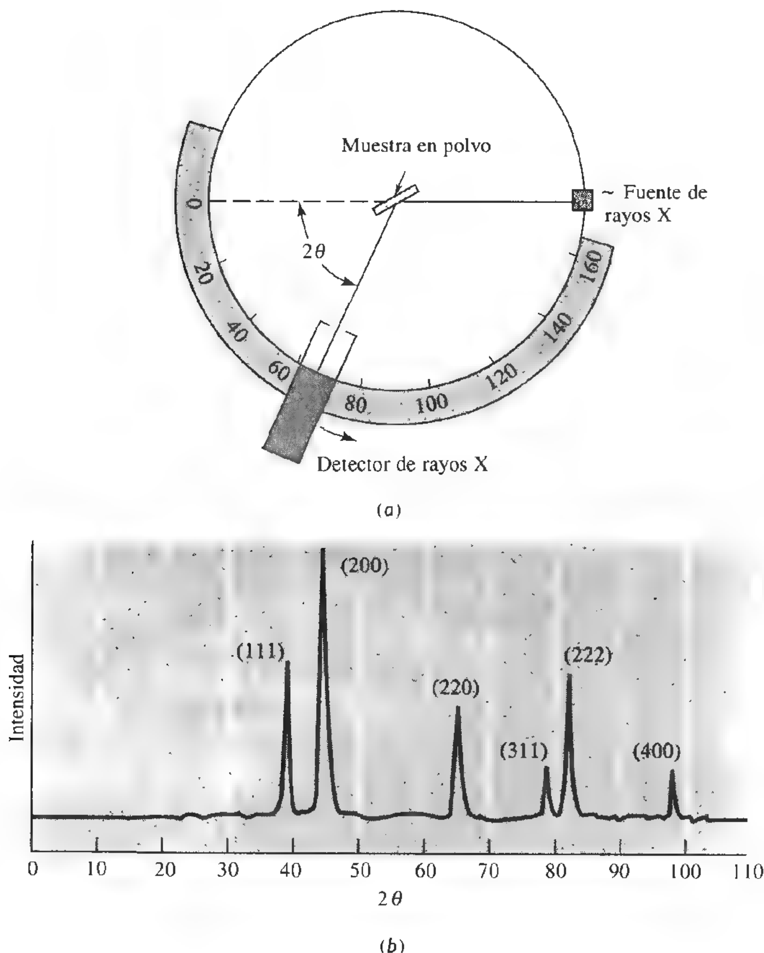


FIGURA 3-32 (a) Diagrama de un difractómetro, mostrando el haz incidente y el haz difractado, la muestra en forma de polvo y el detector de rayos X. (b) Patrón de difracción a partir de una muestra de polvo de oro.

EJEMPLO 3-17

Los resultados de un experimento de difracción de rayos X con $\lambda = 0.7107$ Å muestran que ocurren picos difractados en los siguientes ángulos 2θ:

Pico	2θ	Pico	2θ
1	20.20	5	46.19
2	28.72	6	50.90
3	35.36	7	55.28
4	41.07	8	59.42

Determine la estructura cristalina, los índices del plano que produce cada pico y el parámetro de red del material.

SOLUCIÓN

Se puede determinar primero el valor de $\text{sen}^2\,\theta$ para cada uno de los picos y a continuación dividirlo por el denominador menor, 0.0308.

Pico	2θ	$\text{sen}^2\theta$	$\text{sen}^2\theta/0.0308$	$h^2+k^2+l^2$	(hkl)
1	20.20	0.0308	1	2	(110)
2	28.72	0.0615	2	4	(200)
3	35.36	0.0922	3	6	(211)
4	41.07	0.1230	4	8	(220)
5	46.19	0.1539	5	10	(310)
6	50.90	0.1847	6	12	(222)
7	55.28	0.2152	7	14	(321)
8	59.42	0.2456	8	16	(400)

Al hacer lo anterior, se encuentra un patrón de valores de $\text{sen}^2\,\theta/0.0308 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ y 8. Si el material fuera cúbico simple, el 7 no estaría presente porque no existen planos $h^2 + k^2 + l^2$ con un valor de 7. Por tanto, el patrón debe ser realmente 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16... y debe tratarse de un material cúbico centrado en el cuerpo. Los valores (hkl) listados dan estos valores $h^2 + k^2 + l^2$ requeridos.

A continuación se utilizarán los valores 2θ para calcular el espaciamiento interplanar y de ahí el parámetro de red. Escogiendo el pico 8:

$$2\theta = 59.42 \quad \text{es decir} \quad \theta = 29.71$$

$$d_{400} = \frac{\lambda}{2\,\text{sen}\,\theta} = \frac{0.7107}{2\,\text{sen}\,(29.71)} = 0.71699 \text{ Å}$$

$$a_0 = d_{400}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = (0.71699)(4) = 2.868 \text{ Å}$$

Éste es el parámetro de red correspondiente al hierro cúbico centrado en el cuerpo. ■

RESUMEN

Se pueden organizar los átomos en los materiales sólidos ya sea con un orden de corto alcance o con uno de largo alcance. Los materiales amorfos, como los vidrios y muchos polímeros, sólo tienen orden de corto alcance; los materiales cristalinos, incluyendo muchos materiales cerámicos, tienen tanto órdenes de largo alcance como de corto. La periodicidad a largo alcance en estos materiales se describe mediante la estructura cristalina.

- El arreglo atómico de los materiales cristalinos está representado por siete sistemas cristalinos generales, que incluyen catorce redes de Bravais específicas. Los ejemplos incluyen redes cúbicas simples, cúbicas centradas en el cuerpo, cúbicas centradas en las caras y hexagonales.
- Una estructura cristalina está caracterizada por los parámetros de red de la celda unitaria, que es la subdivisión más pequeña de la estructura cristalina que todavía describe la estructura general de la red. Otras características incluyen el número de puntos de red y de átomos por celda unitaria; el número de coordinación (es decir, el número de vecinos más cercanos) de los átomos en la celda unitaria y el factor de empaquetamiento de los átomos en la celda unitaria.
- Los materiales alotrópicos o polimórficos tienen más de una estructura cristalina posible. A menudo, la estructura y las propiedades de materiales con esta característica se pueden controlar mediante tratamientos térmicos especiales.
- Los átomos de metales que tengan estructuras cristalinas cúbicas centradas en la cara y hexagonales compactas poseen un empacado compacto. Los átomos están arreglados de tal forma que ocupan la fracción más grande del espacio. Las estructuras CCC y HC consiguen este arreglo mediante el apilamiento de distintas secuencias de planos atómicos compactos.
- Los puntos, las direcciones y los planos dentro de la estructura cristalina pueden ser identificados de manera formal mediante la asignación de coordenadas y de índices de Miller.
- Los valores de las propiedades mecánicas y físicas pueden ser diferentes si se miden a lo largo de distintas direcciones o planos dentro de un cristal; si ese es el caso, se dice que el cristal es anisotrópico. Si los valores de las propiedades son idénticos en todas direcciones, el cristal es isotrópico.
- Los sitios intersticiales o huecos entre los átomos normales de una red se pueden llenar utilizando otros átomos o iones. La estructura cristalina de muchos materiales cerámicos se puede comprender al considerar la forma en que se ocupan estos sitios. Los átomos o los iones que se localizan en los sitios intersticiales juegan un papel importante en el endurecimiento de los materiales, al influir las propiedades físicas de los mismos y en el control de su procesamiento.

GLOSARIO

Alotropía Característica de un material que es capaz de existir con más de una estructura cristalina, dependiendo de la temperatura y de la presión.

Anisotropía Característica de tener propiedades con valores distintos en direcciones diferentes.

Celda unitaria Subdivisión de la red que aún conserva las características generales de toda la red.

Cúbico de diamante Tipo especial de estructura cristalina cúbica centrada en las caras, que se observa en el carbono, en el silicio y en otros materiales de enlace covalente.

Densidad Masa por volumen unitario de un material, por lo general en unidades de g/cm^3.

Densidad lineal Número de puntos de red por unidad de longitud a lo largo de una dirección.

Densidad planar Número de átomos por unidad de área, cuyos centros están sobre dicho plano.

Difracción Interferencia constructiva, o refuerzo, de un haz de rayos X que interactúa con un material. El haz difractado proporciona una información útil en relación con la estructura cristalina del material.

Direcciones compactas Sentidos dentro de un cristal, a lo largo de las cuales los átomos están en contacto.

Distancia de repetición Distancia entre dos puntos adyacentes de la red, a lo largo de una dirección.

Distancia interplanar Separación entre dos planos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller.

Estructura cristalina Arreglo regular repetible de los átomos en un material.

Factor de empaquetamiento Fracción del espacio ocupado por los átomos.

Familia de direcciones Direcciones cristalográficas que tienen las mismas características, aunque su "sentido" sea distinto. Se indican dentro de paréntesis angulares < >.

Familia de planos Planos cristalográficos que tienen las mismas características, aunque sus orientaciones sean distintas. Se expresan dentro de llaves { }.

Fracción de empaquetamiento Fracción de una dirección (fracción de empaquetamiento lineal) o de un plano (factor de empaquetamiento planar) que realmente está ocupada por átomos o iones. Cuando hay un átomo localizado en cada punto de la red, la fracción de empaquetamiento lineal a lo largo de una dirección es el producto de la densidad linear por dos veces el radio atómico.

Índices de Miller-Bravais Notación abreviada especial para describir los planos cristalográficos en las celdas unitarias hexagonales compactas.

Índices de Miller Expresión abreviada para describir ciertas direcciones y planos cristalográficos en un material.

Isotropía Característica de poseer los mismos valores de las propiedades en todas las direcciones.

Ley de Bragg Relación que describe el ángulo en que se difracta un haz de rayos X de una longitud de onda particular en planos cristalográficos con un espaciamiento interplanar dado.

Materiales amorfos Los que, incluyendo los vidrios, no tienen un orden de largo alcance o estructura cristalina de largo alcance.

Número de coordinación Cantidad de vecinos más cercanos a un átomo en su arreglo atómico.

Orden de corto alcance Arreglo regular y predecible de los átomos en una distancia corta por lo general una o dos distancias entre átomos.

Orden de largo alcance Arreglo regular repetitivo de los átomos en un sólido, que se extiende en una distancia muy grande.

Parámetros de red Longitudes de los lados de las celdas unitarias y los ángulos entre estos lados. Los parámetros de red describen el tamaño y forma de la celda unitaria.

Plano basal Nombre especial que se da al plano compacto en las celdas unitarias hexagonales compactas.

Polimorfismo Alotropía, es decir que tiene más de una estructura cristalina.

Puntos de red Puntos que conforman la red cristalina. Lo que rodea a cada punto de red es idéntico en cualquier parte del material.

Radio atómico El radio aparente de un átomo, que por lo general se calcula a partir de las dimensiones de la celda unitaria, utilizando direcciones compactas.

Red Conjunto de puntos que dividen el espacio en segmentos más pequeños de igual dimensión.

Redes de Bravais Las catorce posibles redes que se pueden crear utilizando puntos de red.

Secuencia de apilamiento Secuencia en la cual están apilados planos compactos. Si la secuencia es *ABABAB*, se produce una celda unitaria hexagonal compacta; si es *ABCABCABC*, se produce una estructura cúbica centrada en las caras.

Sitio cúbico Posición intersticial que tiene un número de coordinación igual a ocho. Un átomo o un ion en el sitio cúbico tocará otros ocho átomos o iones.

Sitio intersticial Hueco entre átomos o iones "normales" de un cristal, en el que se puede colocar otro átomo o ion normalmente distinto. Usualmente, el tamaño del sitio intersticial es más pequeño que el átomo o ion que se va a introducir.

Sitio octaédrico Posición intersticial que tiene un número de coordinación igual a seis. Un átomo o ion en un sitio octaédrico tocará otros seis átomos o iones.

Sitio tetraédrico Posición intersticial que tiene un número de coordinación igual a cuatro. Un átomo o ion en un sitio tetraédrico entra en contacto con otros cuatro átomos o iones.

Tetraedro Estructura producida cuando los átomos están unidos entre sí con una coordinación de cuatro.

Vidrio Material sólido no cristalino, que sólo tiene un orden de corto alcance entre sus átomos.

PROBLEMAS

3-1 Calcule el radio atómico en cm para lo siguiente:

(a) Metal CC con $a_0 = 0.3294$ nm y con un átomo por punto de red.

(b) Metal CCC con $a_0 = 4.0862$ Å y con un átomo por punto de red.

3-2 Determine la estructura cristalina de lo siguiente:

(a) Un metal con $a_0 = 4.9489$ Å, $r = 1.75$ Å y un átomo por punto de red

(b) Un metal con $a_0 = 0.42906$ nm, $r = 0.1858$ nm y un átomo por punto de red.

3-3 La densidad del potasio, que tiene una estructura CC y un átomo por punto de red es 0.855 g/cm^3. El peso atómico del potasio es 39.09 g/mol. Calcule

(a) el parámetro de red y

(b) el radio atómico del potasio.

3-4 La densidad del torio, que tiene una estructura CCC y un átomo por punto de red es de 11.72 g/cm^3. El peso atómico del torio es de 232 g/mol. Calcule

(a) el parámetro de red y

(b) el radio atómico del torio.

3-5 Un metal con una estructura cúbica tiene una densidad de 2.6 g/cm^3, un peso atómico de 87.62 g/mol y un parámetro de red de 6.0849 Å. Un átomo está asociado con cada uno de los puntos de la red. Determine la estructura cristalina del metal.

3-6 Un metal con una estructura cúbica tiene una densidad de 1.892 g/cm^3, un peso atómico de 132.91 g/mol y un parámetro de red de 6.13 Å. Un átomo está asociado con cada punto de la red. Determine la estructura cristalina del metal.

3-7 El indio tiene una estructura tetragonal, con $a_0 = 0.32517$ nm y $c_0 = 0.49459$ nm. La densidad es 7.286 g/cm^3 y el peso atómico es de 114.82 g/mol. ¿Tiene el indio una estructura tetragonal simple o una estructura tetragonal centrada en el cuerpo?

3-8 El bismuto tiene una estructura hexagonal, con $a_0 = 0.4546$ nm y $c_0 = 1.186$ nm. La densidad es 9.808 g/cm^3 y el peso atómico es de 208.98 g/mol. Determine

(a) el volumen de la celda unitaria y

(b) cuántos átomos existen en cada celda unitaria.

3-9 El galio tiene una estructura ortorrómbica, con $a_0 = 0.45258$ nm, $b_0 = 0.45186$ nm y $c_0 = 0.76570$ nm. El radio atómico es 0.1218 nm. La densidad es de 5.904 g/cm^3 y el peso atómico es de 69.72 g/mol. Determine

(a) el número de átomos en cada celda unitaria y

(b) el factor de empaquetamiento de la celda unitaria.

3-10 El berilio tiene una estructura cristalina hexagonal, con $a_0 = 0.22858$ nm y $c_0 = 0.35842$ nm. El radio atómico es de 0.1143 nm. La densidad es de 1.848 g/cm^3 y el peso atómico es de 9.01 g/mol. Determine
(a) el número de átomos en cada celda unitaria y
(b) el factor de empaquetamiento de la celda unitaria.

3-11 Por encima de 882°C, el titanio tiene una estructura cristalina CC con $a = 0.332$ nm. Por debajo de esta temperatura tiene una estructura HC con $a = 0.2978$ nm y $c = 0.4735$ nm. Determine el porcentaje de cambio en volumen cuando el titanio CC se transforma en titanio HC. ¿Se trata de una contracción o de una expansión?

3-12 El Mn-α tiene una estructura cúbica con $a_0 = 0.8931$ nm y una densidad de 7.47 g/cm^3. El Mn-β tiene una estructura cúbica distinta con $a_0 = 0.6326$ nm y una densidad de 7.26 g/cm^3. El peso atómico del manganeso es de 54.938 g/mol y el radio atómico es de 0.112 nm. Determine el porcentaje de cambio en volumen que ocurriría si el Mn-α se transforma en Mn–β.

3-13 Un sujetapapeles típico pesa 0.59 gramos y está hecho de hierro CC. Calcule
(a) el número de celdas unitarias y
(b) el número de átomos de hierro del sujetapapeles (consulte el Apéndice A para los datos que necesite).

3-14 El papel de aluminio que se utiliza para guardar alimentos tiene aproximadamente un espesor de 0.001 de pulgada. Suponga que todas las celdas unitarias del aluminio están organizadas de manera que a_0 es perpendicular a la superficie del papel. En el caso de una hoja cuadrada de 4 plg de lado, determine
(a) el número total de celdas unitarias en la hoja y
(b) el espesor de la misma en función de celdas unitarias (vea el Apéndice A).

3-15 Determine los índices de Miller correspondientes a las direcciones de la celda unitaria cúbica que aparece en la figura 3-33.

3-16 Determine los índices para las direcciones de la celda unitaria cúbica que aparece en la figura 3-34.

3-17 Determine los índices para los planos de la celda unitaria cúbica que aparece en la figura 3-35.

3-18 Determine los índices para los planos de la celda unitaria cúbica que aparece en la figura 3-36.

3-19 Determine los índices de las direcciones en la red hexagonal que se muestra en la figura 3-37, utilizando sistemas tanto de tres dígitos como de cuatro.

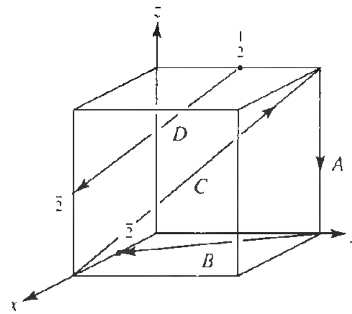


FIGURA 3-33 Direcciones en una celda unitaria cúbica (para el problema 3-15).

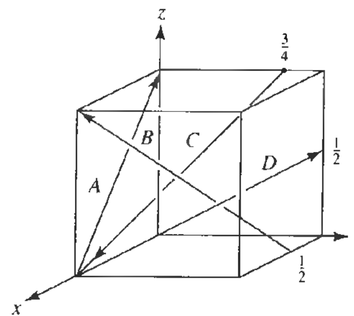


FIGURA 3-34 Direcciones en una celda unitaria cúbica (para el problema 3-16).

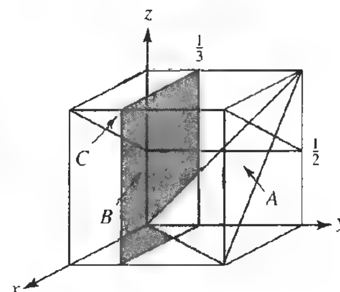


FIGURA 3-35 Planos en una celda unitaria cúbica (para el problema 3-17).

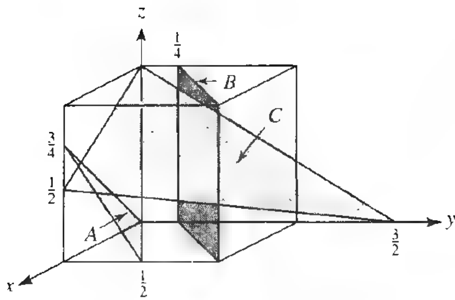


FIGURA 3-36 Planos en una celda unitaria cúbica (para el problema 3-18).

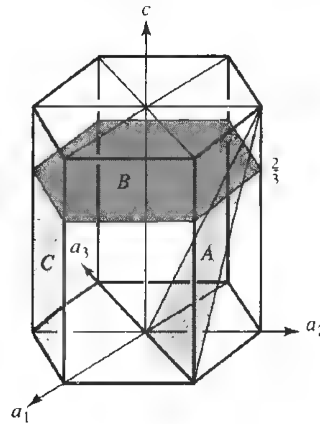


FIGURA 3-39 Planos en una red hexagonal (para el problema 3-21).

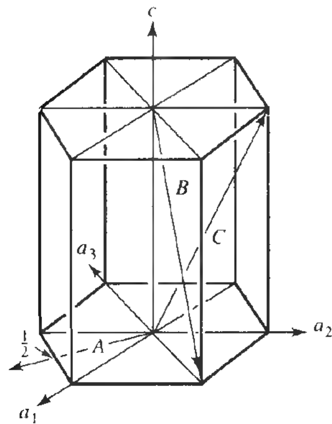


FIGURA 3-37 Direcciones en una red hexagonal (para el problema 3-19).

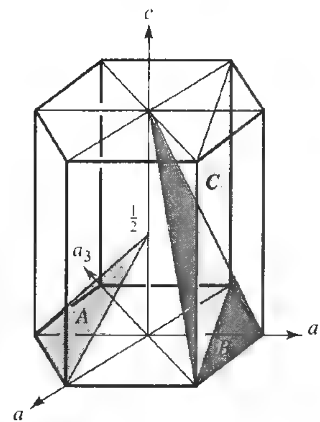


FIGURA 3-40 Planos en una red hexagonal (para el problema 3-22).

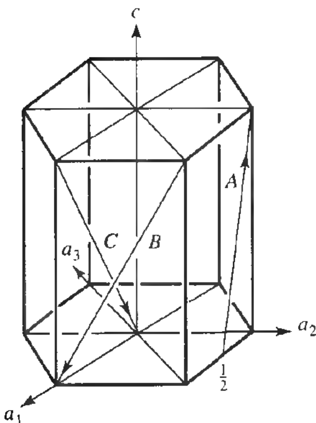


FIGURA 3-38 Direcciones en una red hexagonal (para el problema 3-20).

3-20 Determine los índices de las direcciones en la red hexagonal que aparece en la figura 3-38 utilizando sistemas tanto de tres como de cuatro dígitos.

3-21 Determine los índices de los planos en la red hexagonal que se muestran en la figura 3-39.

3-22 Determine los índices de los planos de la red hexagonal mostrados en la figura 3-40.

3-23 Esboce los siguientes planos y direcciones dentro de una celda unitaria cúbica:

(a) [101]	**(b)** [010]	**(c)** [122]
(d) [301]	**(e)** [201]	**(f)** [213]
(g) (011)	**(h)** (102)	**(i)** (002)
(j) (130)	**(k)** (212)	**(l)** (312)

3-24 Esboce los siguientes planos y direcciones dentro de una celda unitaria cúbica:

(a) [110]	**(b)** [221]	**(c)** [410]
(d) [012]	**(e)** [321]	**(f)** [111]
(g) (111)	**(h)** (011)	**(i)** (030)
(j) (121)	**(k)** (113)	**(l)** (041)

3-25 Esboce los siguientes planos y direcciones dentro de una celda unitaria hexagonal:

(a) [0110]	**(b)** [1120]	**(c)** [1011]
(d) (0003)	**(e)** (1010)	**(f)** (0111)

3-26 Esboce los planos y direcciones siguientes dentro de una celda unitaria hexagonal:

(a) [2110]	**(b)** [1121]	**(c)** [1010]
(d) (1210)	**(d)** (1122)	**(e)** (1230)

3-27 ¿Cuáles son los índices en las seis direcciones de la forma <110> que están en el plano (111) de una celda cúbica?

3-28 ¿Cuáles son los índices en las cuatro direcciones de la forma <111> que están en el plano (101) de una celda cúbica?

3-29 Determine el número de direcciones de la forma <110> en una celda unitaria tetragonal y compárelos con el número de direcciones de la forma <110> existentes en una celda unitaria ortorrómbica.

3-30 Determine el ángulo entre la dirección [110] y el plano (110) en una celda unitaria tetragonal; a continuación determine el ángulo entre la dirección [011] y el plano (011) en una celda tetragonal. Los parámetros de red son $a_0 = 4.0$ Å y $c_0 = 5.0$ Å. ¿Qué es responsable de esta diferencia?

3-31 Determine los índices de Miller del plano que pasa a través de los tres puntos con las coordenadas siguientes:

(a) 0, 0, 1; 1, 0, 0; y 1/2, 1/2, 0
(b) 1/2, 0, 1; 1/2, 0, 0; y 0, 1, 0
(c) 1, 0, 0; 0, 1, 1/2; y 1, 1/2, 1/4
(d) 1, 0, 0; 0, 0, 1/4; y 1/2, 1, 0

3-32 Determine la distancia de repetición, la densidad lineal y la fracción de empaquetamiento para el níquel CCC, que tiene un parámetro de red de 0.35167 nm, en las direcciones [100], [110], y [111]. ¿Cuál de estas direcciones es compacta?

3-33 Determine la distancia de repetición, la densidad lineal, y la fracción de empaquetamiento del litio CC, que tiene un parámetro de red de 0.35089 nm, en las direcciones [100], [110], y [111]. ¿Cuál de estas direcciones es compacta?

3-34 Determine la distancia de repetición, la densidad lineal y la fracción de empaquetamiento para el magnesio HC, en las direcciones [2110] y [1120]. Los parámetros de red para el magnesio HC aparecen en el Apéndice A.

3-35 Determine la densidad planar y la fracción de empaquetamiento del níquel CCC en los planos (100), (110) y (111). ¿Cuál —si es que hay alguno—, de estos planos es compacto?

3-36 Determine la densidad planar y la fracción de empaquetamiento del litio CC en los planos (100), (110) y (111). ¿Cuál —si es que hay alguno— de estos planos es compacto?

3-37 Suponga que se produce rodio CCC en una lámina de un milímetro de espesor, con el plano (111) paralelo a la superficie de la hoja. ¿Cuál es el grosor de la hoja expresado en distancias interplanares (111) del espesor d_{111}? Vea el Apéndice A para los datos que requiera.

3-38 En una celda unitaria CCC, ¿cuántos d_{111} están presentes entre el punto 0,0,0 y el punto 1,1,1?

3-39 Determine el radio mínimo de un átomo que quepa justo en

(a) el sitio intersticial tetraédrico en el níquel CCC
(b) el sitio intersticial octaédrico en el litio CC.

3-40 ¿Cuál es el radio de un átomo que cabe exactamente en el sitio octaédrico del cobre CCC sin alterar la red?

3-41 Utilizando los radios iónicos que se dan en el Apéndice B, determine el número de coordinación que se espera para los compuestos siguientes:

(a) Y_2O_3	**(b)** UO_2	**(c)** BaO
(d) Si_3N_4	**(e)** GeO_2	
(f) MnO	**(g)** MgS	**(h)** KBr

3-42 ¿El NiO tiene la estructura del cloruro de cesio, del cloruro de sodio o de la blenda de zinc? Con base en la respuesta determine

(a) el parámetro de red,
(b) la densidad y
(c) el factor de empaquetamiento.

3-43 ¿El UO_2 tiene la estructura del cloruro de sodio, de la blenda de zinc o de la fluorita? En función a la respuesta determine

(a) el parámetro de red
(b) la densidad y
(c) el factor de empaquetamiento.

3-44 ¿El BeO tiene la estructura del cloruro de sodio, de la blenda de zinc o de la fluorita? Con base en la respuesta determine

(a) el parámetro de red
(b) la densidad y
(c) el factor de empaquetamiento.

3-45 ¿El CsBr tiene la estructura del cloruro de sodio, de la blenda de zinc, de la fluorita o del cloruro de cesio? En función a la respuesta determine
(**a**) el parámetro de red
(**b**) la densidad y
(**c**) el factor de empaquetamiento.

3-46 Esboce la organización iónica del plano (110) del ZnS (con la estructura de la blenda de zinc) y compárela con la del plano (110) del CaF_2 (con la estructura de la fluorita). Compare la fracción de empaquetamiento planar de los planos (110), correspondientes a estos dos materiales.

3-47 El MgO, que tiene la estructura del cloruro de sodio también posee un parámetro de red de 0.396 nm. Determine la densidad y la fracción de empaquetamiento planar, de los planos (111) y (222) del MgO. ¿Qué iones estarán presentes en cada plano?

3-48 El polipropileno forma una celda unitaria ortorrómbica con parámetros de red de a_0 = 1.450 nm b_0 = 0.569 nm y c_0 = 0.740 nm. La fórmula química para la molécula del propileno, a partir de la cual se produce este polímero, es C_3H_6. La densidad del polímero es de aproximadamente 0.90 g/cm^3. Determine el número de moléculas de propileno, el número de átomos de carbono y el número de átomos de hidrógeno en cada celda unitaria.

3-49 La densidad de la cristobalita es aproximadamente de 1.538 g/cm^3 y tiene un parámetro de red de 0.8037 nm. Calcule el número de iones de SiO_2, el número de iones de silicio y el número de iones de oxígeno en cada celda unitaria.

3-50 Un haz difractado de rayos X es observado a partir de los planos (220) del hierro a un ángulo 2θ de 99.1°, cuando la longitud de onda de los rayos es 0.15418 nm. Calcule el parámetro de red del hierro.

3-51 Se observa un haz difractado de rayos X a partir de los planos (311) del aluminio con ángulo 2θ de 78.3°, cuando la longitud de onda de los rayos es 0.15418 nm. Calcule el parámetro de red del aluminio.

3-52 La figura 3-41 muestra el resultado de un experimento de difracción de rayos X en la forma de la intensidad de picos difractados en función del ángulo de difracción 2θ. Si se utilizan rayos X con una longitud de onda de 0.15418 nm, determine
(**a**) la estructura cristalina del metal,
(**b**) los índices de los planos que producen cada uno de los picos y
(**c**) el parámetro de red del metal.

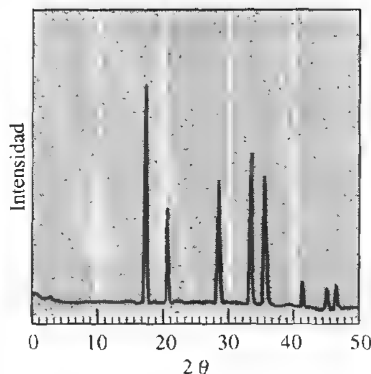


FIGURA 3-41 Patrón de difracción de rayos X (para el problema 3-52).

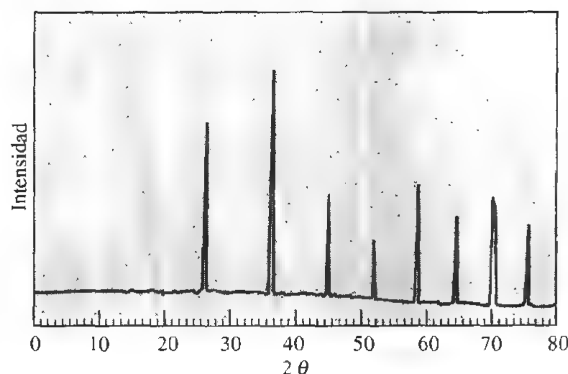


FIGURA 3-42 Patrón de difracción de rayos X (para el problema 3-53).

3-53 La figura 3-42 muestra los resultados de un experimento de difracción de rayos X en la forma de la intensidad del pico difractado en función del ángulo 2θ de difracción. Si se utilizan rayos X con una longitud de onda de 0.07107 nm, determine
(**a**) la estructura cristalina del metal y
(**b**) los índices de los planos que produce cada pico.



Problemas de diseño

3-54 Se desea diseñar una celda de purificación. Ésta debe estar compuesta de dos tamaños de esferas; las más pequeñas deben caber dentro de los huecos existentes entre las mayores. Hay disponible una amplia variedad de tamaños, pero la más grande tiene un diámetro de un centímetro. A través de la celda fluirá un gas contamina-

do y los contaminantes serán absorbidos en la superficie de las esferas. Se encontró que para realizar esta purificación, es necesaria un área total de 10,000 cm^2. Diseñe la celda.

3-55 Se desea clasificar u ordenar especímenes de hierro, algunos de los cuales son CCC y otros CC. Diseñe un método por difracción de rayos X mediante el cual se pueda efectuar lo anterior.

CAPÍTULO 4

Imperfecciones en el arreglo atómico

4-1 Introducción

En todos los materiales el arreglo de los átomos contiene imperfecciones que tienen un efecto profundo sobre el comportamiento de los materiales. Mediante el control de las imperfecciones reticulares, creamos metales y aleaciones más resistentes, imanes más poderosos, transistores y celdas solares de mejor desempeño, vidrios y cristales de colores extraordinarios y muchos otros materiales de importancia práctica.

En este capítulo presentamos los tres tipos básicos de imperfecciones de red: defectos puntuales, defectos lineales (o dislocaciones) y defectos de superficie. Debemos recordar, sin embargo, que estas imperfecciones sólo representan defectos en relación con el arreglo atómico perfecto, y no con el material mismo. De hecho, estos "defectos" pudieran haber sido agregados de manera intencional, a fin de producir un conjunto deseado de propiedades mecánicas y físicas. En capítulos posteriores se verá cómo controlar estos defectos mediante la fabricación de aleaciones, tratamientos térmicos o técnicas de procesamiento para producir materiales de mejor desempeño ingenieril.

4-2 Dislocaciones

Las **dislocaciones** son imperfecciones lineales en una red que de otra forma sería perfecta. Generalmente se introducen en la red durante el proceso de solidificación del material o al deformarlo. Aunque en todos los materiales hay dislocaciones presentes, incluyendo los materiales cerámicos y los polímeros, son de particular utilidad para explicar la deformación y el endurecimiento de los metales. Podemos identificar dos tipos de dislocaciones: la dislocación de tornillo y la dislocación de borde.

Dislocación de tornillo La **dislocación de tornillo** (figura 4-1) se puede ilustrar haciendo un corte parcial a través de un cristal perfecto, torciéndolo y desplazando un lado del corte sobre el otro la distancia de un átomo. Si en un plano cristalográfico describimos una revolución completa alrededor del eje sobre el cual el cristal fue torcido, partiendo del punto x y recorriendo espaciamientos atómicos iguales en cada dirección, terminaremos a un espacio atómico por debajo de nuestro punto de partida (punto y). El vector que se requiere para cerrar la trayectoria y volver a nuestro punto inicial se conoce como el **vector de Burgers b**. Si continuáramos

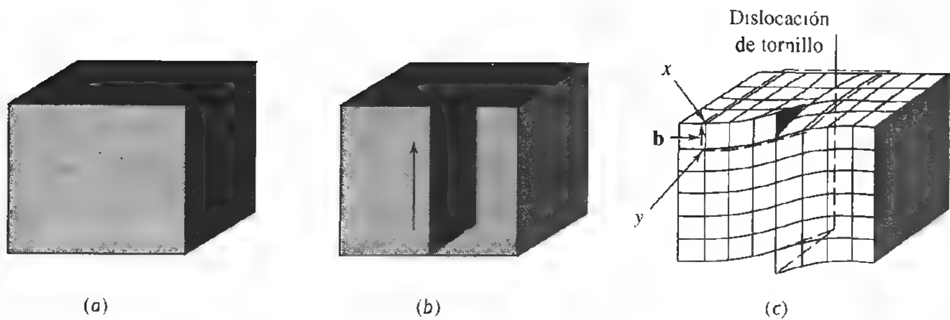


FIGURA 4-1 El cristal perfecto (a) es cortado y deformado una distancia igual a un espaciamiento atómico, (b) y (c). La línea a lo largo de la cual ocurre este corte es una dislocación de tornillo. Se requiere de un vector de Burgers **b** para cerrar la trayectoria de espaciamientos atómicos alrededor de la dislocación de tornillo.

nuestra rotación, trazaríamos una trayectoria en espiral. El eje, es decir la línea alrededor de la cual trazamos esta trayectoria, es la dislocación de tornillo. El vector de Burgers es paralelo a la dislocación de tornillo.

Dislocaciones de borde Una **dislocación de borde** (figura 4-2) se puede ilustrar haciendo un corte parcial a través de un cristal perfecto, separándolo y rellenando parcialmente el corte con un plano de átomos adicional. El borde inferior de este plano adicional representa la dislocación de borde, la cual también se ilustra en la figura 4-5. Si seguimos una trayectoria en círculo a favor de las manecillas del reloj alrededor de la dislocación de borde, partiendo del punto *x* y recorriendo un número igual de espaciamientos atómicos en cada dirección, terminaríamos alejados un espaciamiento atómico del punto de partida *y*. El vector que se requiere para completar el circuito es, de nuevo, el vector de Burgers. En este caso, el vector de Burgers es perpendicular a la dislocación. Al introducir la dislocación, los átomos por encima de la línea de dislocación se comprimen acercándose los unos a los otros, en tanto que los que quedan por debajo se estiran alejándose de sus posiciones de equilibrio. La red que los rodea ha sido distorsionada debido a la presencia de la dislocación.

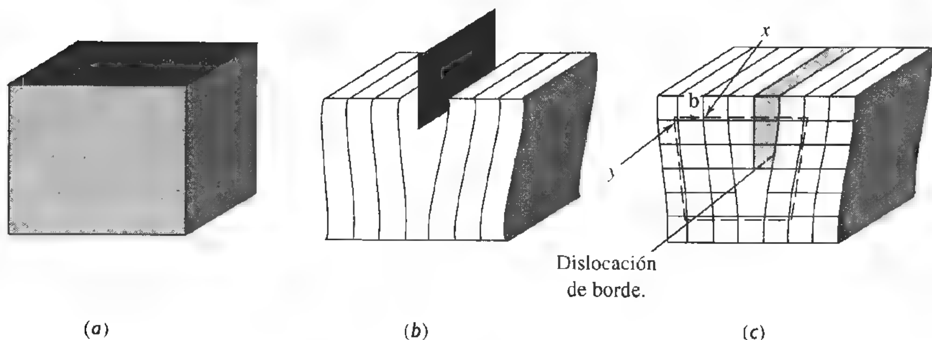


FIGURA 4-2 El cristal perfecto (a) es cortado y un plano adicional de átomos es insertado (b). El borde inferior del plano adicional es la dislocación de borde (c). Se requiere de un vector de Burgers **b** para cerrar un círculo de igual cantidad de espaciamientos atómicos alrededor de la línea de dislocación.

Dislocaciones mixtas Como se puede ver en la figura 4-3, las **dislocaciones mixtas** tienen componentes tanto de borde como de tornillo, con una región de transición entre ambas. El vector de Burgers, sin embargo, se conserva igual para todas las porciones de la dislocación mixta.

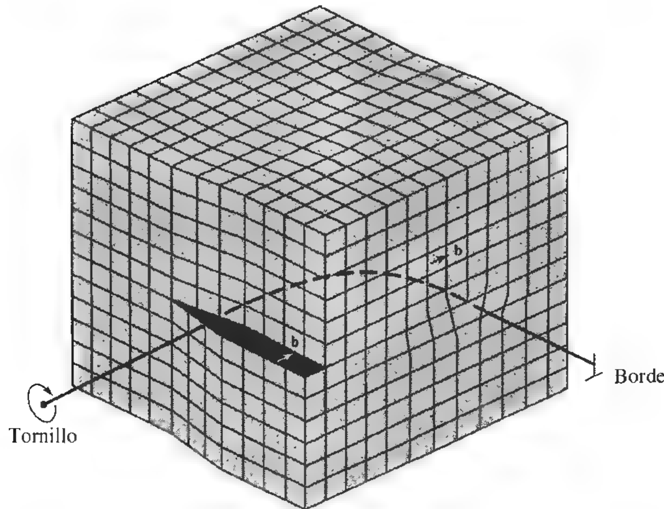


FIGURA 4-3 Dislocación mixta. La dislocación de tornillo en la cara frontal del cristal gradualmente se convierte en dislocación de borde en el costado del cristal. (*Adaptada de W.T Read,* Dislocations in Crystals. *McGraw-Hill, 1953.*)

Deslizamiento Podríamos trasladar el vector de Burgers del circuito a la dislocación de borde, según se muestra en la figura 4-4. Después de ese traslado, encontramos que el vector de Burgers y la dislocación de borde definen un plano en la red. El vector de Burgers y el plano resultan útiles para explicar cómo se deforman los materiales.

Cuando se aplica una fuerza cortante en la dirección del vector de Burgers a un cristal que contenga una dislocación, ésta se puede mover al romper los enlaces entre los átomos de un plano. El plano cortado se desplaza ligeramente para establecer enlaces con el plano parcial original de átomos. Este desplazamiento hace que la dislocación se mueva un espacio de un átomo hacia el lado, según se muestra en la figura 4-5. Si este proceso continúa, la dislocación

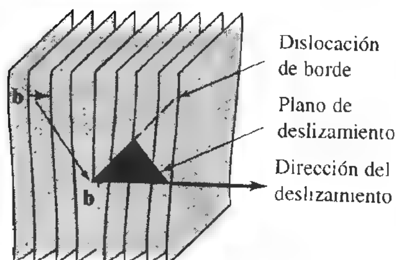


FIGURA 4-4 Una vez trasladado el vector de Burgers del circuito cerrado a la línea de dislocación, se define un plano de deslizamiento.

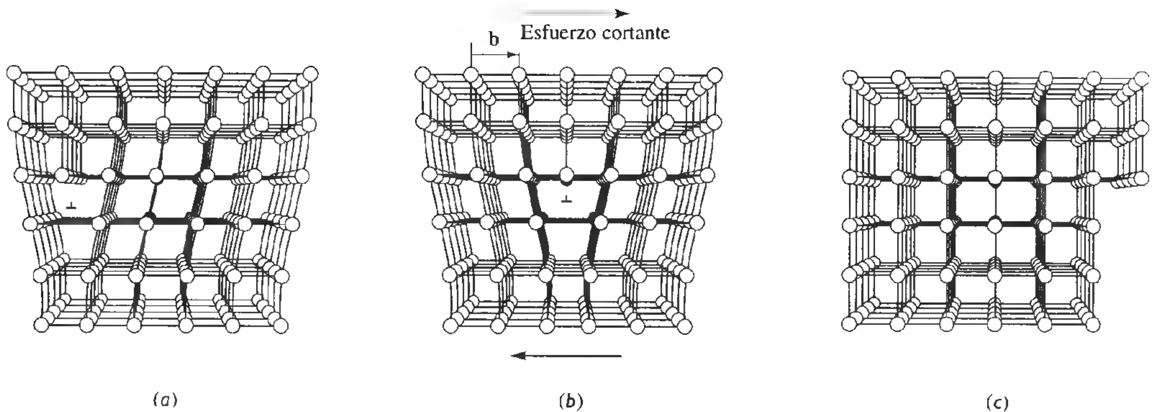


FIGURA 4-5 Cuando se aplica un esfuerzo cortante a la dislocación (a) los átomos se desplazan haciendo que la dislocación se mueva un vector de Burgers en la dirección de deslizamiento (b). Un movimiento continuo de la dislocación finalmente causará un escalón (c) y deformación permanente del cristal. (*Adaptado de A. G. Guy*, Essentials of Material Science, *McGraw-Hill,1976.*)

se recorre a través del cristal hasta que se produce un escalón en el exterior del mismo; el cristal ha sido deformado. Si se pudieran introducir continuamente dislocaciones en el mismo plano del cristal y se movieran a lo largo de la misma trayectoria, el cristal quedaría cortado en dos.

El proceso mediante el cual se mueve una dislocación causando que se deforme un material se conoce como **deslizamiento**. La dirección en la cual se mueve la dislocación, la **dirección de deslizamiento**, es la dirección del vector de Burgers para las dislocaciones de borde. Durante el deslizamiento, la dislocación de borde barre el plano formado por el vector de Burgers y la dislocación; este plano se conoce como **plano de deslizamiento**. La combinación de dirección de deslizamiento y plano de deslizamiento se denomina **sistema de deslizamiento**. Una dislocación de tornillo produce el mismo resultado, la dislocación se mueve perpendicularmente al vector de Burgers, aunque el cristal se deforma en una dirección paralela a dicho vector.

Durante el deslizamiento, una dislocación recorre estados, o entornos, de equilibrio idénticos. El **esfuerzo Peierls-Nabarro** (ecuación 4-1) es el esfuerzo requerido para mover la dislocación de una localización de equilibrio a otra,

$$\tau = c \exp(-kd/\mathbf{b}), \tag{4-1}$$

donde τ es el esfuerzo cortante requerido para mover la dislocación; d es la distancia interplanar entre planos de deslizamiento adyacentes; **b** es el vector de Burgers y tanto c como k son constantes del material. La dislocación se mueve en aquel sistema de deslizamiento que requiera el mínimo consumo de energía. Varios factores importantes determinan qué sistemas de deslizamiento son los más probables de activarse durante la deformación del material.

1. El esfuerzo requerido para hacer que la dislocación se mueva aumenta de manera exponencial con la longitud del vector de Burgers. Por lo que la dirección de deslizamiento deberá tener una distancia de repetición de estados de equilibrio pequeña o una densidad lineal alta. Las direcciones compactas en los metales satisfacen este criterio y son las direcciones de deslizamiento usuales.

2. El esfuerzo requerido para hacer que la dislocación se mueva se reduce de manera exponencial con la distancia interplanar de los planos de deslizamiento. El deslizamiento ocurre con

mayor facilidad entre planos de átomos que sean suaves (de manera que tengan "colinas y valles" más pequeños en su superficie) y entre planos que estén alejados (o que tengan una distancia interplanar relativamente grande). Aquellos planos con una densidad planar alta llenan este requisito. Por lo que, usualmente, los planos de deslizamiento son los planos compactos o aquellos que tienen la mayor compactación posible. Los sistemas de deslizamiento más comunes en varios materiales se resumen en la tabla 4-1.

TABLA 4-1 Planos y direcciones de deslizamiento en estructuras metálicas

Estructura cristalina	Plano de deslizamiento	Dirección de deslizamiento
Metales CC	{110} {112} {123}	<111>
Metales CCC	{111}	<110>
Metales HC	{0001}	<100>
	{1120} {1010} {1011} (ver nota)	<110> o <1120>
MgO, NaCl (iónicos)	{110}	<110>
Silicio (covalente)	{111}	<110>

Nota: En algunos metales y aleaciones, o a temperaturas elevadas, estos planos están activos.

3. Las dislocaciones no se mueven fácilmente en materiales como el silicio o los polímeros, los cuales tienen enlaces covalentes. Debido a la resistencia y direccionalidad de estos enlaces, los materiales típicamente fallan en forma frágil antes de que la fuerza se haga lo suficientemente alta para generar un deslizamiento apreciable.

4. Los materiales con enlace iónico, incluyendo muchos materiales cerámicos como el MgO, también ofrecen resistencia al deslizamiento. El movimiento de una dislocación rompe el equilibrio de cargas alrededor de aniones y cationes, requiriendo que los enlaces entre aniones y cationes se deshagan. Durante el deslizamiento, los iones con carga similar también deben pasar uno cerca del otro, lo que causa repulsión. Finalmente, la distancia de repetición a lo largo de la dirección de deslizamiento, o el vector de Burgers, es más grande que en los metales. De nuevo, el material falla frágilmente antes de que las dislocaciones se muevan.

EJEMPLO 4-1

En la figura 4-6 se muestra esquemáticamente una dislocación en el MgO, el cual tiene la estructura cristalina del cloruro de sodio y un parámetro de red de 0.396 nm. Determine la longitud del vector de Burgers.

SOLUCIÓN

En la figura 4-6 trazamos un circuito en la dirección de las manecillas del reloj alrededor de la dislocación, partiendo del punto x, y desplazándonos en igual cantidad de espaciamientos atómicos para terminar en el punto y. El vector **b** es el vector de Burgers. Dado que **b** tiene la dirección [110], debe ser perpendicular a los planos {110}. La longitud de **b** es la distancia entre dos planos (110) adyacentes. De la ecuación 3-6,

$$d_{110} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{0.396}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = 0.280 \text{ nm}$$

El vector de Burgers tiene la dirección <110> y una longitud de 0.280 nm. Observe, sin embargo, que dos medios planos adicionales de átomos forman la dislocación —uno compuesto de iones oxígeno y otro de iones magnesio. ■

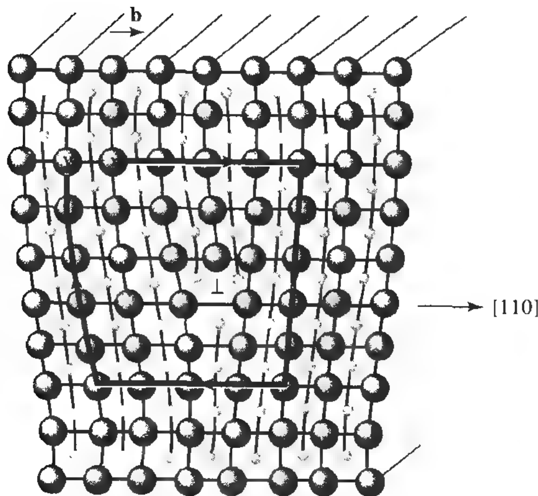


FIGURA 4-6 Dislocación de borde en el MgO mostrando la dirección de deslizamiento y el vector de Burgers (para el ejemplo 4-1). (*Adaptado de W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann,* Introduction to Ceramics, *John Wiey, 1976.*)

EJEMPLO 4-2

Calcule la longitud del vector de Burgers en el cobre.

SOLUCIÓN

El cobre es CCC con un parámetro de red de 0.36151 nm. Las direcciones compactas, o las direcciones del vector de Burgers, son de la forma <110>. La distancia de repetición a lo largo

de las direcciones <110> es la mitad de la diagonal de la cara, ya que los puntos de la red están localizados en las esquinas y en los centros de las caras de la celda unitaria.

$$\text{Diagonal de la cara} = \sqrt{2}a_0 = (\sqrt{2})(0.36151) = 0.51125 \text{ nm}$$

La longitud del vector de Burgers, es decir, la distancia de repetición es:

$$\mathbf{b} = \tfrac{1}{2}(0.51125 \text{ nm}) = 0.25563 \text{ nm}$$

EJEMPLO 4-3

La densidad planar del plano (112) en el hierro CC es 9.94×10^{14} átomos/cm^2. Calcule (a) la densidad planar del plano (110) y (b) los espaciamientos interplanares tanto para los planos (112) como (110). ¿En cuál de los planos ocurriría normalmente el deslizamiento?

SOLUCIÓN

El parámetro de red del hierro CC es 0.2866 nm, es decir 2.866×10^{-8} cm. El plano (110) se muestra en la figura 4-7, la porción sombreada corresponde a los átomos existentes dentro de la celda unitaria. Note que una cuarta parte de los cuatro átomos que se encuentran en las esquinas, más el átomo central, están dentro de un área de a_0 veces $\sqrt{2}a_0$. La densidad planar es:

$$\text{Densidad planar (110)} = \frac{\text{átomos}}{\text{área}} = \frac{2}{(\sqrt{2})(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^2}$$

$$= 1.72 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$$

$$\text{Densidad planar (112)} = 0.994 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2 \text{ (del enunciado del problema)}$$

Los espaciamientos interplanares son:

$$d_{110} = \frac{2.866 \times 10^{-8}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = 2.0266 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$d_{112} = \frac{2.866 \times 10^{-8}}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 2^2}} = 1.17 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

La densidad planar y el espaciamiento interplanar del plano (110) son más grandes que los correspondientes al plano (112); por tanto, el plano (110) será el de deslizamiento preferido.

■

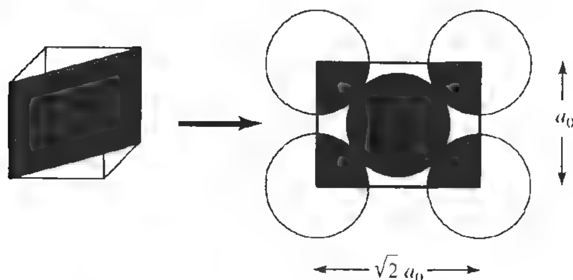


FIGURA 4-7 Posiciones de los átomos en el plano (110) en una celda unitaria CC (para el ejemplo 4-3).

4-3 Significado de las dislocaciones

Aunque en algunos materiales cerámicos y polímeros puede ocurrir deslizamiento, el proceso de deslizamiento es de particular utilidad para entender el comportamiento mecánico de los metales. En primer término, el deslizamiento explica por qué la resistencia de los metales es mucho menor que el valor predecible a partir del enlace metálico. Si ocurre el deslizamiento, sólo es necesario que se rompa en algún momento una pequeña fracción de todas las uniones metálicas a través de la interfase, por lo que la fuerza requerida para deformar el metal resulta pequeña.

Segundo, el deslizamiento le da ductilidad a los metales. Si no hay dislocaciones presentes, una barra de hierro sería frágil; los metales no podrían ser conformados utilizando los diversos procesos, que involucran la deformación para obtener formas útiles, como la forja.

En tercer lugar, controlamos las propiedades mecánicas de un metal o aleación al interferir el movimiento de las dislocaciones. Un obstáculo introducido en el cristal impedirá que en una dislocación se deslice, a menos que apliquemos mayor fuerza. Si es necesario aplicar una fuerza superior, entonces el metal resulta ser más resistente.

En los materiales se encuentran enormes cantidades de dislocaciones. **La densidad de dislocaciones**, o la longitud total de dislocaciones por unidad de volumen, generalmente se utiliza para representar la cantidad de dislocaciones presentes. Densidades de dislocación de 10^6 cm/cm^3 son típicas en los metales más suaves, en tanto que se pueden conseguir densidades de hasta 10^{12} cm/cm^3 deformando el material.

El **microscopio electrónico de transmisión** (MET) se utiliza para observar las dislocaciones. En el MET, se enfoca un rayo de electrones sobre una hoja extremadamente delgada del material; el haz de electrones interactúa con las imperfecciones en el material, causando diferencias en la fracción de electrones transmitidos. En consecuencia, se observan distintos contrastes al ver el haz transmitido sobre una pantalla fluorescente o sobre una placa fica. La figura 4-8 muestra las dislocaciones, las cuales aparecen como líneas oscuras al observarse a muy altas amplificaciones.

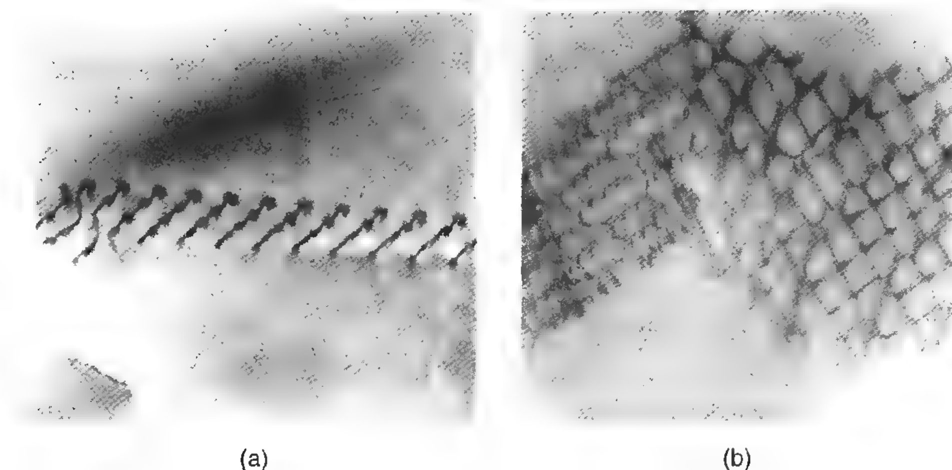


FIGURA 4-8 Microfotografías electrónicas de dislocaciones en el Ti_3Al: (a) apilamientos de dislocaciones (× 36,500) y (b) red de dislocaciones (× 15,750). (*Cortesía de Gerald Feldewerth.*)

4-4 Ley de Schmid

Podemos comprender las diferencias en el comportamiento de los metales que tienen estructuras cristalinas distintas examinando la fuerza que se requiere para iniciar el proceso de deslizamiento. Supóngase que aplicamos una fuerza unidireccional F a un cilindro de metal que está formado por un solo cristal (figura 4-9). Podemos orientar el plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento respecto a la fuerza aplicada definiendo los ángulos λ y ϕ λ es el ángulo entre la dirección de deslizamiento y la fuerza aplicada y ϕ es el ángulo entre la perpendicular al plano de deslizamiento y la fuerza aplicada.

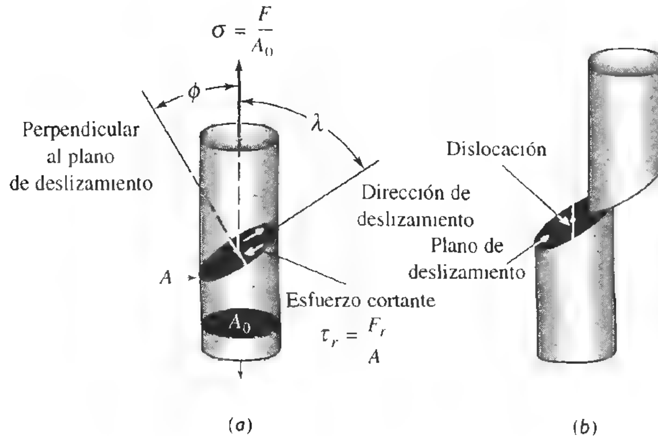


FIGURA 4-9 (a) Se produce un esfuerzo cortante resultante τ en un sistema de deslizamiento. (b) El movimiento de las dislocaciones en el sistema de deslizamiento deforma al material.

Para que la dislocación se mueva en este sistema de deslizamiento, la fuerza aplicada debe producir una fuerza cortante actuando en la dirección del deslizamiento. Esta fuerza cortante resultante F_r está dada por:

$$F_r = F \cos \lambda$$

Si dividimos la ecuación entre el área del plano de deslizamiento, $A = A_0/\cos \phi$, obtendremos la **ley de Schmid,**

$$\tau_r = \sigma \cos \phi \cos \lambda,$$

donde:

$$\tau_r = \frac{F_r}{A} = \textit{esfuerzo} \text{ cortante resultante en la dirección de deslizamiento}$$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \textit{esfuerzo} \text{ unidireccional aplicado al cilindro}$$

EJEMPLO 4-4

Suponga que el plano de deslizamiento es perpendicular al esfuerzo aplicado σ, como en la figura 4-10. Entonces, $\phi = 0°$, $\lambda = 90°$, $\cos \lambda = 0$ y, por tanto, $\tau_r = 0$. Incluso si el esfuerzo aplicado σ fuera enorme, no se desarrollará ningún esfuerzo cortante a lo largo de la dirección de

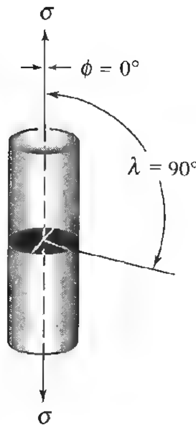


FIGURA 4-10 Cuando el plano de deslizamiento es perpendicular al esfuerzo aplicado σ, el ángulo λ es 90°y no hay esfuerzo cortante resultante.

deslizamiento y la dislocación no se moverá. (Usted podría llevar a cabo un sencillo experimento para demostrar lo anterior, utilizando una baraja. Si empuja sobre ella en ángulo, las cartas se deslizarán una sobre otra, como en el proceso de deslizamiento. Sin embargo, si empuja perpendicularmente sobre la baraja, las cartas no se deslizarán.) No puede ocurrir deslizamiento si el sistema de deslizamiento está orientado de forma tal que λ o ϕ valen 90°. ■

El **esfuerzo cortante resultante crítico** τ_{crss} es el esfuerzo cortante requerido para romper suficientes enlaces metálicos y que ocurra el deslizamiento. Cuando el esfuerzo *aplicado* produzca un esfuerzo cortante *resultante* que sea igual al esfuerzo cortante resultante *crítico* ocurrirá el deslizamiento y la deformación del metal.

$$\tau_r = \tau_{crss} \tag{4-3}$$

EJEMPLO 4-5 Diseño de un proceso de fundición de un monocristal-

Se desea producir una varilla hecha de un solo cristal de aluminio puro, que tenga un esfuerzo cortante resultante crítico de 148 psi. Se deberá orientar la varilla de forma que, cuando se le aplique un esfuerzo axial de 500 psi, la varilla se deforme por deslizamiento en una dirección de 45° en relación con su propio eje y mueva un sensor que detecte la sobrecarga. Diseñe la varilla y un método mediante el cual pudiera ser producida.

SOLUCIÓN

Las dislocaciones empiezan a moverse cuando el esfuerzo cortante resultante τ_r es igual al esfuerzo cortante resultante crítico, 148 psi. De la ley de Schmid:

$$\tau_r = \sigma \cos\lambda \cos\phi, \text{ o}$$
$$148 \text{ psi} = (500 \text{ psi}) \cos\lambda \cos\phi$$

Dado que se desea que el deslizamiento ocurra en un ángulo de 45° con respecto al eje de la varilla, $\lambda = 45°$, tenemos que:

$$\cos\phi = \frac{148}{500 \cos 45} = \frac{148}{(500)(0.707)} = 0.419$$
$$\phi = 65.2°$$

Por tanto, debemos producir una varilla que esté orientada de forma que $\lambda = 45°$ y $\phi = 65.2°$.

Esto se podría hacer mediante un proceso de solidificación. Se orientaría un cristal de aluminio sólido en la parte inferior de un molde. Se introduciría aluminio líquido en el molde. El líquido se empieza a solidificar partiendo del cristal inicial, obteniéndose una varilla de un solo cristal con la orientación adecuada.

■

4-5 Influencia de la estructura cristalina

Se puede utilizar la ley de Schmid para comparar las propiedades de los metales con estructuras cristalinas CC, CCC y HC. La tabla 4-2 lista tres factores de importancia que podemos examinar. Sin embargo, hay que tener cuidado en observar que este análisis describe el comportamiento de cristales individuales prácticamente perfectos. Los materiales de uso en ingeniería rara vez son un monocristal y siempre contienen grandes cantidades de defectos.

TABLA 4-2 Resumen de factores que afectan el deslizamiento en estructuras metálicas

Factor	CCC	CC	HC $\left(\frac{c}{a} > 1.633\right)$
Esfuerzo cortante resultante crítico (psi)	50–100	5,000–10,000	50-100[a]
Número de sistemas de deslizamiento	12	48	3[b]
Deslizamiento cruzado	Puede ocurrir	Puede ocurrir	No puede ocurrir[b]
Resumen de propiedades	Dúctil	Resistente	Relativamente frágil

[a] Relativo a deslizamiento en planos basales.
[b] Mediante aleación o calentamiento a temperaturas elevadas, en los metales HC se activan sistemas de deslizamiento adicionales, lo que permite el deslizamiento cruzado y, por tanto, mejora su ductilidad.

Esfuerzo cortante resultante crítico Si el esfuerzo cortante resultante crítico en un metal es muy alto, el esfuerzo aplicado σ debe ser también alto a fin de que τ_r sea igual a τ_{crss}. Si σ es grande, el metal debe tener una alta resistencia. En los metales CCC, que tienen planos compactos {111} el esfuerzo cortante resultante crítico es bajo (aproximadamente de 50 a 100 psi en un cristal perfecto); los metales CCC tienden a tener resistencias bajas. Por otra parte, las estructuras cristalinas CC no contienen planos compactos y es necesario exceder un esfuerzo cortante resultante crítico superior (del orden de 10,000 psi en cristales perfectos) para que ocurra el deslizamiento; por tanto, los metales CC tienden a tener resistencias altas.

Es común esperar que los metales HC, debido a que contienen planos basales compactos, tengan bajos esfuerzos cortantes resultantes críticos. De hecho, en metales HC como el zinc, que tiene una relación *c/a* mayor o igual a la teórica de 1.633, el esfuerzo cortante resultante crítico es menor de 100 psi, justo igual que los metales CCC. En el titanio HC, sin embargo, la relación *c/a* es menor a 1.633; los planos compactos están demasiado cerca. El deslizamiento

ahora ocurre en planos como el (1010), el plano de las caras verticales del prisma hexagonal y el esfuerzo cortante resultante crítico es entonces tan grande o más que en los metales CC.

Número de sistemas de deslizamiento Si por lo menos un sistema de deslizamiento está orientado para dar los ángulos λ y ϕ casi a 45°, entonces τ_r llega a ser igual a τ_{crss} para un esfuerzo bajo aplicado. Los metales HC ideales sólo tienen un conjunto de planos compactos paralelos, los planos (0001), y tres direcciones compactas, lo que nos da tres sistemas de deslizamiento. En consecuencia, la probabilidad de que estos planos y direcciones compactos estén orientados con λ y ϕ cercanos a 45° es muy baja. El cristal HC puede fallar frágilmente sin presentar un deslizamiento significativo.

Sin embargo, en los metales HC con una relación *c/a* baja, o cuando están aleados correctamente, o cuando se incrementa la temperatura, entran en acción otros sistemas de deslizamiento, haciendo que estos metales sean menos quebradizos de lo esperado.

Por otra parte, los metales CCC contienen cuatro planos compactos no paralelos de la forma {111} y tres direcciones compactas de la forma <110> dentro de cada plano, lo que nos da un total de 12 sistemas de deslizamiento. Por lo menos un sistema de deslizamiento estará favorablemente orientado para que ocurra un deslizamiento a bajos esfuerzos; esto permite que los metales CCC tengan ductilidades altas.

Finalmente, los metales CC tienen hasta 48 sistemas de deslizamiento que son casi compactos. Varios sistemas de deslizamiento están orientados adecuadamente para que ocurra el deslizamiento, permitiendo que los metales CC también tengan ductilidad.

Deslizamiento cruzado Suponga que una dislocación de tornillo que se mueve en un plano de deslizamiento encuentra un obstáculo que le impide moverse más. La dislocación puede pasar a un segundo sistema de deslizamiento que interseca al anterior y que también está orientado correctamente para que la dislocación continúe su movimiento. Esto se conoce como deslizamiento cruzado. En muchos metales HC no puede ocurrir **deslizamiento cruzado** porque los planos de deslizamiento son paralelos y no se intersecan. Por tanto, los metales HC tienen tendencia a conservar su comportamiento frágil. Afortunadamente, se activan otros sistemas de deslizamiento al alear, o calentar los metales HC, mejorando así la ductilidad. Es posible el deslizamiento cruzado tanto en los metales CCC como CC, ya que tienen una cierta cantidad de sistemas de deslizamiento que se intersecan. En consecuencia, el deslizamiento cruzado ayuda a mantener la ductilidad en estos metales.

4-6 Defectos puntuales

Los defectos puntuales son discontinuidades de la red que involucran uno o quizá varios átomos. Estos defectos o imperfecciones, que se muestran en la figura 4-11, pueden ser generados en el material mediante el movimiento de los átomos al ganar energía por calentamiento; durante el procesamiento del material; mediante la introducción de impurezas; o intencionalmente a través de las aleaciones.

Vacancias Una **vacancia** se produce cuando falta un átomo en un sitio normal. Las vacancias se crean en el cristal durante la solidificación a altas temperaturas o como consecuencia de daños por radiación. A temperatura ambiente aparecen muy pocas vacancias, pero éstas se incrementan de manera exponencial conforme se aumenta la temperatura; como se muestra en la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$n_v = n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \tag{4-4}$$

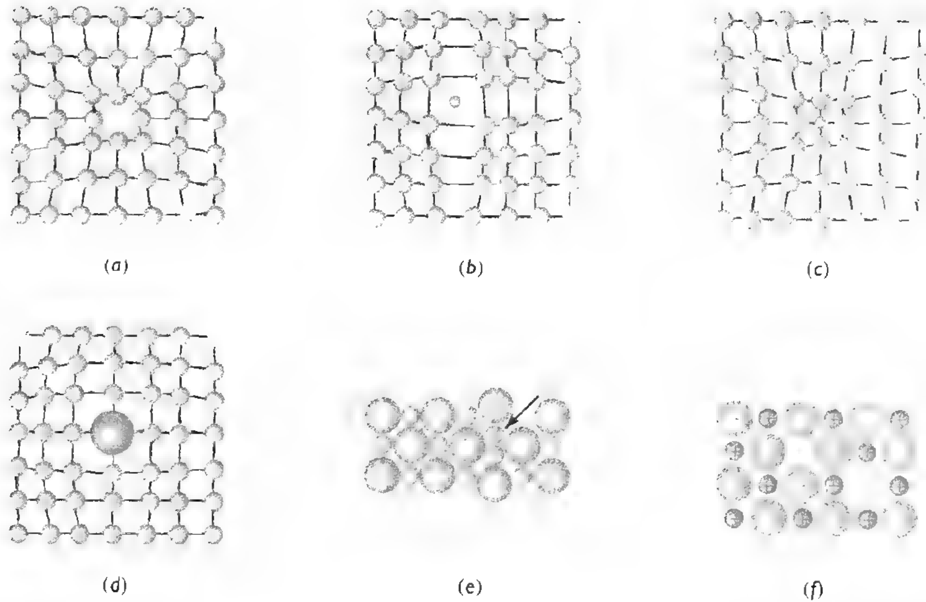


FIGURA 4-11 Defectos puntuales: (a) vacancia; (b) pequeño átomo intersticial; (c) átomo sustitucional; (d) átomo sustitucional grande; (e) defecto Frenkel y (f) defecto Schottky. Todos estos defectos alteran el arreglo perfecto de los átomos circundantes.

donde nv es el número de vacancias por cm^3; n es el número de puntos de red por cm^3; Q es la energía requerida para producir una vacancia, en cal/mol; R es la constante de los gases, 1.987 cal/mol · K y T es la temperatura en °K. Debido a la gran energía térmica existente cerca del punto de fusión, pudiera existir vacancia por cada 1000 puntos de la red.

EJEMPLO 4-6 Diseño de un tratamiento térmico para producir vacancias

Diseñe un tratamiento térmico que proporcione 1000 veces más vacancias en el cobre de las que están normalmente presentes a temperatura ambiente. Se requieren aproximadamente 20,000 cal/mol para producir una vacancia en el cobre.

SOLUCIÓN

El parámetro de red del cobre CCC es 0.36151 nm. El número de átomos de cobre, o puntos de red, por cm^3 es:

$$n = \frac{4 \text{ átomos/celda}}{(3.6151 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8.47 \times 10^{22} \text{ átomos de cobre/cm}^3$$

A temperatura ambiente, $T = 25 + 273 = 298$ K:

$$n_v = (8.47 \times 10^{22}) \exp[(-20{,}000)/(1.987)(298)]$$
$$= 1.815 \times 10^8 \text{ vacancias/cm}^3$$

Se desea producir 1000 veces esta cifra, es decir, $n_v = 1.815 \times 10^{11}$ vacancias/cm^3.
Esto se puede lograr calentando el cobre a una temperatura a la cual se forme este número de vacancias:

$$n_v = 1.815 \times 10^{11} = (8.47 \times 10^{22}) \exp(-20{,}000/1.987T)$$

$$\exp(-20{,}000/1.987T) = \frac{1.815 \times 10^{11}}{8.47 \times 10^{22}} = 0.214 \text{ y } 10^{11}$$

$$\frac{-20{,}000}{1.987T} = \ln(0.214 \times 10^{11}) = -26.87$$

$$T = \frac{20{,}000}{(1.987)(26.87)} = 375 \text{ K} = 102°\text{C}$$

Al calentar el cobre ligeramente por encima de 100°C (quizás incluso colocándolo en agua hirviendo), y a continuación enfriándolo rápidamente hasta la temperatura ambiente, la cantidad de vacancias atrapadas en la estructura podría ser 1000 veces mayor que la cantidad de vacancias al equilibrio a temperatura ambiente. ■

Defectos intersticiales Se forma un **defecto intersticial** cuando se inserta un átomo adicional en una posición normalmente desocupada dentro de la estructura cristalina. Los sitios intersticiales se ilustraron en la tabla 3-6. Los átomos intersticiales, aunque mucho más pequeños que los átomos localizados en los puntos de la red, aún así son mayores que los sitios intersticiales que ocupan; en consecuencia, la red circundante aparece comprimida y distorsionada. Los átomos intersticiales como el hidrógeno a menudo están presentes en forma de impurezas; los átomos de carbono se agregan al hierro para producir acero. Una vez dentro del material, el número de átomos intersticiales en la estructura se mantiene casi constante, incluso al cambiar la temperatura.

Defectos sustitucionales Se crea **un defecto sustitucional** cuando se remplaza un átomo por otro de un tipo distinto. El átomo sustitucional permanece en la posición original. Cuando estos átomos son mayores que los normales de la red, los átomos circundantes se comprimen; si son más pequeños, los átomos circundantes quedan en tensión. En cualquier caso, el defecto sustitucional distorsiona la red circundante. Igualmente, se puede encontrar el defecto sustitucional como una impureza o como un elemento aleante agregado deliberadamente y, una vez introducido, el número de defectos es relativamente independiente de la temperatura.

Otros defectos puntuales Se crea un **intersticio** cuando un átomo idéntico a los de los puntos normales de la red se coloca en un lugar intersticial. Estos defectos aparecen con mayor frecuencia en redes con un factor de empaquetamiento bajo.

El **defecto Frenkel** es un par de defectos, intersticio-vacancia formado cuando un ion salta de un punto normal de la red a un sitio intersticial, dejando detrás una vacancia. Un **defecto Schottky** es un par de vacancias en un material de enlace iónico; deben faltar tanto un anión como un catión de la red si se ha de preservar la neutralidad eléctrica del cristal. Este defecto es común en materiales cerámicos de enlace iónico.

Un último defecto puntual importante ocurre cuando un ion remplaza a otro con carga distinta. Este caso puede darse cuando un ion con valencia de +2 remplaza a uno con valencia de +1 (figura 4-12). En este caso, se introduce un carga positiva adicional en la estructura. Para mantener el equilibrio de cargas, podría crearse una vacancia donde normalmente estaría localizado un catión de carga +1. Esta imperfección se observa en materiales que tienen un enlace iónico pronunciado.

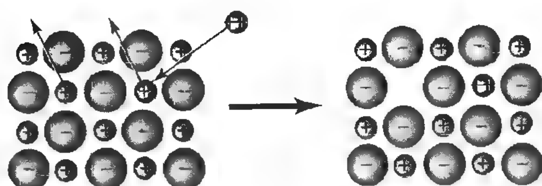


FIGURA 4-12 Cuando un catión bivalente remplaza a un catión monovalente, deberá eliminarse también un catión monovalente adicional, creando así una vacancia.

Importancia de los defectos puntuales Los defectos puntuales alteran el arreglo perfecto de los átomos circundantes, distorsionando la red a lo largo de quizás cientos de espaciamientos atómicos, a partir del defecto. Una dislocación que se mueva a través de las cercanías generales de un defecto puntual encuentra una red en la cual los átomos no están en sus posiciones de equilibrio. Esta alteración requiere que se aplique un esfuerzo más alto para obligar a que la dislocación venza al defecto, incrementándose así la resistencia del material.

EJEMPLO 4-7

Determine el número de vacancias necesarias para que una red de hierro CC tenga una densidad de 7.87 g/cm^3. El parámetro de red del hierro es de 2.866×10^{-8} cm.

SOLUCIÓN

La densidad teórica esperada del hierro se puede calcular a partir del parámetro de red y de su masa atómica. Dado que el hierro es CC, en cada celda unitaria están presentes dos átomos de hierro.

$$\rho = \frac{(2 \text{ átomos/celda})(55.847 \text{ g/mol})}{(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3(6.02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})} = 7.8814 \text{ g/cm}^3$$

Se desea producir un hierro de una densidad menor. Esto se puede hacer introduciendo de manera intencional vacancias en la red. Calculemos el número de átomos y vacancias que deben estar presentes en cada celda unitaria del hierro para obtener la densidad requerida de 7.87 g/cm^3:

$$\rho = \frac{(\text{átomos/celda})(55.847 \text{ g/mol})}{(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3(6.02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})} = 7.87 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Átomos/celda} = \frac{(7.87)(2.866 \times 10^{-8})^3(6.02 \times 10^{23})}{55.847} = 1.9971$$

Es decir, debe haber 0.0029 vacancias por celda unitaria. El número de vacancias por cm^3 es:

$$\text{Vacancias/cm}^3 = \frac{0.0029 \text{ vacancias/celda}}{(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 1.23 \times 10^{20}$$

Si se conociera más información, como la energía requerida para producir una vacancia en el hierro, se podría diseñar un tratamiento térmico (como en el ejemplo 4-6) para producir esta concentración de vacancias.

■

EJEMPLO 4-8

En el hierro CCC, los átomos de carbono están localizados en los sitios octaédricos que se encuentran en el centro de cada borde de la celda unitaria (1/2, 0, 0) y en el centro de la celda unitaria (1/2, 1/2, 1/2). En el hierro CC, los átomos de carbono entran en sitios tetraédricos, como 1/4, 1/2, 0. El parámetro de red es 0.3571 nm en el caso del hierro CCC y de 0.2866 nm para el hierro CC. Los átomos de carbono tienen un radio 0.071 nm. (1) ¿Es de esperarse una distorsión más grande de la red cristalina debido a un átomo de carbono intersticial en el hierro CCC o en el hierro CC? (2) ¿Cuál sería el porcentaje de carbono atómico en cada tipo de hierro, si todos los sitios intersticiales fueran llenados?

SOLUCIÓN

1. Se puede calcular el tamaño del sitio intersticial en la localización 1/4, 1/2, 0 con la ayuda de la figura 4-13. El radio R_{CC} del átomo de hierro es:

$$R_{CC} = \frac{\sqrt{3}a_0}{4} = \frac{(\sqrt{3})(0.2866)}{4} = 0.1241 \text{ nm}$$

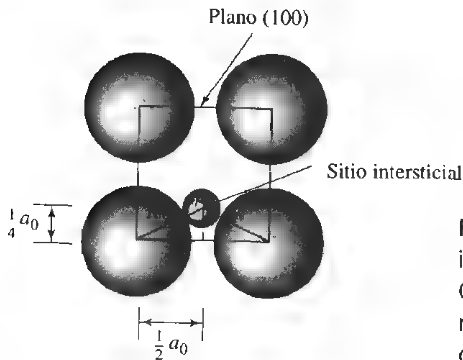


FIGURA 4-13 La posición del sitio intersticial 1/4, 1/2, 0 en los metales CC, mostrando el arreglo de los átomos normales y del átomo intersticial (para el ejemplo 4-8).

De la figura 4-13 tenemos que

$$\left(\frac{1}{2}a_0\right)^2 + \left(\frac{1}{4}a_0\right)^2 = (r_{\text{intersticial}} + R_{CC})^2$$

$$(r_{\text{intersticial}} + R_{CC})^2 = 0.3125a_0^2 = (0.3125)(0.2866 \text{ nm})^2 = 0.02567$$

$$r_{\text{intersticial}} = \sqrt{0.02567} - 0.1241 = 0.0361 \text{ nm}$$

En el caso del hierro CCC, el sitio intersticial como el 1/2, 0, 0 se encuentra a lo largo de las direcciones 100. Por lo que los radios del átomo de hierro del sitio intersticial son:

$$R_{CCC} = \frac{\sqrt{2}a_0}{4} = \frac{(\sqrt{2})(0.3571)}{4} = 0.1263 \text{ nm}$$

$$2rc_{\text{intersticial}} + 2R_{FCC} = a_0$$

$$r_{\text{intersticial}} = \frac{0.3571 - (2)(0.1263)}{2} = 0.0522 \text{ nm}$$

El sitio intersticial en el hierro CC es menor que el correspondiente en el hierro CCC. Aunque ambos son menores que el átomo de carbono, éste distorsiona más la red CC que la

red CCC. Como resultado, se espera que entren menos átomos de carbono en las posiciones intersticiales del hierro CC que en las del CCC.

2. En el hierro CC, se espera encontrar dos átomos de hierro en cada celda unitaria. Hay un total de 24 sitios intersticiales del tipo 1/4, 1/2, 0; sin embargo, en vista de que cada sitio está localizado en una cara de la celda unitaria, solamente la mitad de cada sitio corresponde de manera única a una sola celda. Por tanto:

$$(24 \text{ sitios})\left(\frac{1}{2}\right) = 12 \text{ sitios intersticiales por celda unitaria}$$

Si se llenaran todos los sitios intersticiales, el porcentaje atómico de carbono contenido en el hierro sería:

$$\% \text{ de C} = \frac{12 \text{ átomos de C}}{12 \text{ átomos de C} + 2 \text{ átomos de Fe}} \times 100 = 86\%$$

En el hierro CCC se esperan cuatro átomos de hierro en cada celda unitaria y el número de sitios intersticiales es:

$$(12 \text{ en las aristas})\left(\frac{1}{4}\right) + 1 \text{ en el centro} = 4 \text{ sitios intersticiales por celda unitaria}$$

De nuevo, si se llenaran todos los sitios intersticiales, el porcentaje atómico del carbono en el hierro CCC sería:

$$\%\text{at de C} = \frac{4 \text{ átomos de C}}{4 \text{ átomos de C} + 4 \text{ átomos de Fe}} \times 100 = 50\%$$

Como veremos en un capítulo posterior, el porcentaje atómico máximo de carbono presente en las dos formas de hierro bajo condiciones de equilibrio es:

CC: 1.0%
CCC: 8.9%

Debido a la deformación que se produce en la red del hierro por los átomos intersticiales de carbono, la fracción de sitios intersticiales que pueden ser ocupados es bastante pequeña en particular en el caso del hierro CC.

■

4-7 Defectos de superficie

Los defectos de superficie son las fronteras o planos que separan un material en regiones de la misma estructura cristalina pero con orientaciones cristalográficas distintas.

Superficie del material En las superficies externas del material la red termina de manera abrupta. Cada átomo de la superficie ya no tiene el mismo número de coordinación y se altera el enlace atómico. Asimismo, la superficie puede ser muy áspera, contener pequeñas muescas y quizá ser mucho más reactiva que el interior del material.

Fronteras de grano La microestructura de la mayor parte de los materiales está formada por muchos granos. Un **grano** es una porción del material dentro del cual el arreglo atómico es idéntico. Sin embargo, la orientación del arreglo atómico, o de la estructura cristalina, es distinta para cada grano. En la figura 4-14 se muestran de manera esquemática tres granos; la red de cada uno de ellos es idéntica pero están orientados de manera distinta. La **frontera de grano**, que es la superficie que separa los granos, es una zona estrecha en la cual los átomos no están correc-

tamente espaciados. Esto quiere decir que, en algunos sitios, los átomos están tan cerca unos de otros en la frontera de grano que crean una región de compresión y en otras áreas están tan alejados que crean una región de tensión.

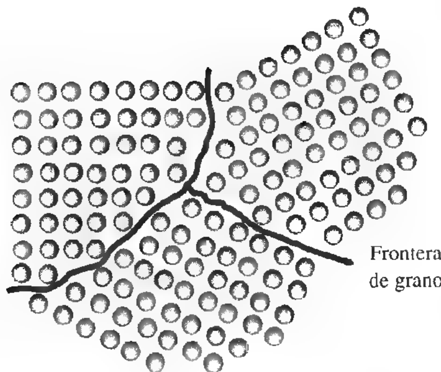


FIGURA 4-14 Los átomos cerca de las fronteras de los tres granos no tienen un espaciamiento o arreglo de equilibrio.

Un método para controlar las propiedades de un material es controlando el tamaño de los granos. Reduciendo el tamaño de éstos se incrementa su número y, por tanto, aumenta la cantidad de fronteras de grano. Cualquier dislocación se moverá solamente una distancia corta antes de encontrar una frontera de grano, incrementando así la resistencia del metal. La **ecuación de Hall-Petch** relaciona el tamaño de grano con el esfuerzo de cedencia del material.

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \qquad (4\text{-}5)$$

donde σ_y es el esfuerzo de cedencia, es decir el esfuerzo bajo el cual el material se deforma de manera permanente; d es el diámetro promedio de los granos y σ_0 y K son constantes del metal. La figura 4-15 muestra esta relación para el acero. En capítulos posteriores se describirá cómo

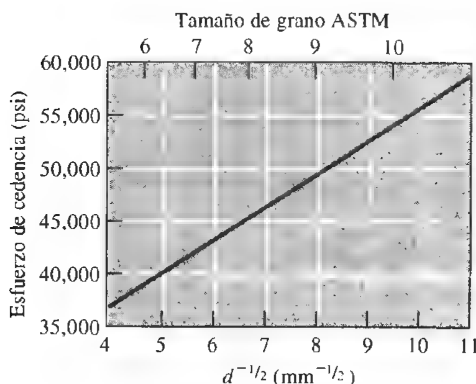


FIGURA 4-15 Efecto del tamaño de grano en el esfuerzo de cedencia del acero a temperatura ambiente.

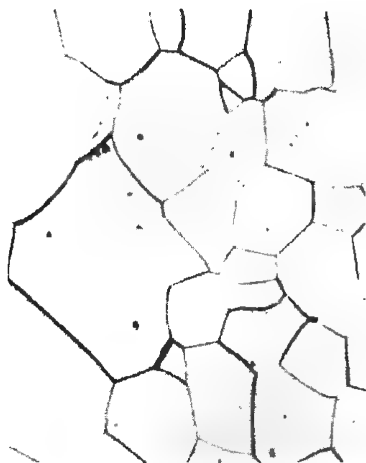


FIGURA 4-16 Microestructura del paladio (× 100). (*Del, Metals Handbook, Volumen 9, 9a. Ed., American Society for Metals, 1985.)*

se puede controlar el tamaño del grano a través de la solidificación, la generación de aleaciones y el tratamiento térmico.

La *microscopía óptica* se utiliza para descubrir características microestructurales, como las fronteras de grano que requieran de una ampliación menor a los 2000 aumentos. El proceso para preparar una muestra y observar y registrar su microestructura se conoce como **metalografía**. Se lija y pule una muestra de material hasta obtener un acabado espejo. A continuación, la superficie se expone a un ataque químico, o *grabado*, donde las fronteras de grano se disuelven en mayor grado que el resto de cada grano. La luz proveniente del microscopio óptico se refleja o dispersa sobre la superficie de la muestra, dependiendo de la forma en que fueron debastadas químicamente las diferentes zonas de la superficie. Las características microestructurales que fueron más atacadas, como las fronteras de grano, provocan mayor dispersión de luz y aparecen como líneas oscuras (figura 4-16).

Una forma mediante la cual se especifica el tamaño de grano es el **número de tamaño de grano ASTM** (American Society for Testing & Materials). Se determina el número de granos por pulgada cuadrada a partir de una fotografía del metal tomada a una amplificación de × 100. El número de granos por pulgada cuadrada N se introduce en la ecuación 4-6 y se calcula el número n de tamaño de grano ASTM:

$$N = 2^{n-1} \tag{4-6}$$

Un número ASTM grande indica que el material está constituido por muchos granos, es decir, los granos son muy pequeños y por tanto tiene una resistencia mecánica alta.

EJEMPLO 4-9 Diseño de un proceso cerámico para una resistencia requerida

Se desea producir un componente cerámico de KCl con un esfuerzo de cedencia de 3000 psi. Pruebas realizadas muestran que un tamaño de grano de 5 μm da una resistencia de 4000 psi y que un tamaño de grano de 100 μm da una resistencia de 1200 psi (1μ es 10^{-6} m).

SOLUCIÓN

Se puede utilizar la ecuación de Hall-Petch para determinar el tamaño de grano requerido en el cerámico. Para un tamaño de grano de 5 μm se tiene:

$$s_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$$
$$4000 = \sigma_0 + K(5)^{-1/2} = \sigma_0 + 0.447\ K$$
$$\sigma_0 = 4000 - 0.447\ K$$

Para un tamaño de grano de 100 μm

$$1200 = \sigma_0 + K(100)^{-1/2} = 4000 - 0.447\ K + 0.1\ K$$
$$(0.447 - 0.1)K = 4000 - 1200$$
$$K = \frac{2800}{0.347} = 8069$$

y

$$\sigma_0 = 4000 \quad (0.447)(8069) = 393 \text{ psi}$$

Por tanto, el tamaño de grano requerido para una resistencia de 3000 psi es:

$$3000 = 393 + 8069d^{-1/2}$$
$$d^{-1/2} = \frac{(3000 - 393)}{8069} = 0.323$$

Así, $d = 9.59\ \mu$m.

Un método para producir componentes cerámicos es primero triturar la materia prima (KCl en este caso), pasar el material triturado a través de una serie de mallas para eliminar las partículas demasiado grandes y demasiado finas y, a continuación, consolidar las partículas en un molde mediante presión y alta temperatura. En este caso, se desearía únicamente utilizar partículas que tuvieran aproximadamente 9.59 μm de diámetro.

■

EJEMPLO 4-10

Supongamos que se cuentan 16 granos por pulgada cuadrada en una microfotografía tomada a una amplificación de × 250. ¿Cuál es el número de tamaño de grano ASTM?

SOLUCIÓN

Si en la ampliación × 250 contamos 16 granos por pulgada cuadrada, entonces a una ampliación de × 100 debemos tener:

$$\mathcal{N} = \left(\frac{250}{100}\right)^2 (16) = 100 \text{ granos/plg}^2 \text{ a } 100\times = 2^{n-1}$$

$$\log 100 = (n - 1)\log 2$$
$$2 = (n - 1)(0.301)$$
$$n = 7.64$$

■

Bordes de grano de ángulo pequeño Un **borde de grano de ángulo pequeño** es un arreglo de dislocaciones que produce una pequeña desviación de la orientación cristalográfica entre redes adyacentes (figura 4-17). Dado que la energía de la superficie es menor que la de

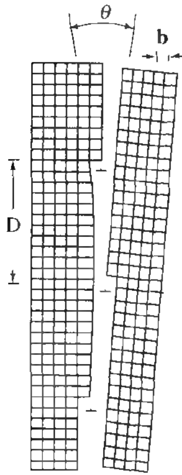


FIGURA 4-17 El borde de grano de ángulo pequeño es producido por un arreglo de dislocaciones, causando una falta de coincidencia angular θ entre las redes en ambos lados del borde.

en un borde de grano normal, los bordes de grano de ángulo pequeño no son tan eficaces para bloquear el deslizamiento. Los bordes de ángulo pequeño formados por dislocaciones de borde se conocen como **bordes inclinados** y aquellos causados por dislocaciones de tornillo se conocen como **bordes torcidos**.

Fallas de apilamiento Las **fallas de apilamiento,** que ocurren en los metales CCC, representan un error de la secuencia de apilamiento de planos compactos. Normalmente, en una red CCC perfecta se produce una secuencia de apilamiento *ABCABCABC*. Pero, suponga que se produce la secuencia siguiente:

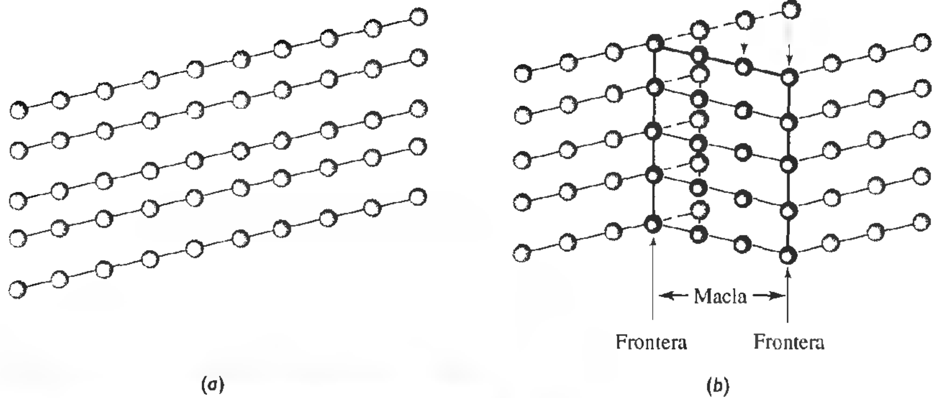
ABCABABCABC



En la porción de la secuencia indicada, el plano tipo *A* aparece donde debería estar localizado normalmente un plano tipo *C*. Esta pequeña región, que tiene una secuencia de apilamiento HC en vez de CCC, representa una falla de apilamiento. Estas fallas interfieren con el proceso de deslizamiento.

Bordes de macla Un **borde de macla** es un plano que separa dos partes de un grano que tienen una pequeña diferencia en la orientación cristalográfica. Estas partes de la red parecen formar una imagen especular en el plano del borde de macla (figura 4-18). Las maclas se producen cuando una fuerza de corte, que actúa a lo largo del borde de macla, hace que los átomos cambien de posición. Las maclas ocurren durante la deformación o el tratamiento térmico de ciertos metales. Los bordes de macla interfieren con el proceso de deslizamiento incrementando la resistencia del metal. El movimiento de los bordes de macla también puede hacer que un metal se deforme. La figura 4-18 muestra que la formación de una macla modificó la forma del metal.

La efectividad que tengan los defectos de superficie para interferir con el proceso de deslizamiento se puede juzgar a partir de las energías de superfice (tabla 4-3). Los bordes de grano de alta energía son más efectivos para bloquear dislocaciones que las fallas de apilamiento o los bordes de macla.



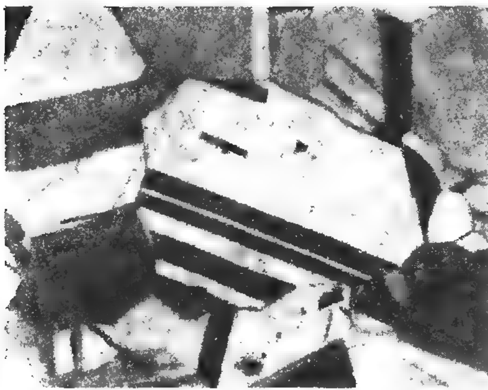


FIGURA 4-18 Aplicación de un esfuerzo a un cristal perfecto (a) que puede causar un desplazamiento de los átomos (b) causando la formación de una macla. Note que el cristal se ha deformado debido a la macla. (c) Una microfotografía de maclas dentro de un grano de latón (× 250).

4-8 Control del proceso de deslizamiento

En un cristal perfecto, el arreglo fijo y repetido de los átomos tiene el nivel de energía más bajo posible dentro del cristal. Cualquier imperfección en la red eleva la energía interna en el lugar donde se localiza el defecto. La energía local se incrementa alrededor del defecto porque los átomos están en compresión o en tensión.

TABLA 4-3 Energías de las imperfecciones de superficie en materiales seleccionados

Imperfección de superficie ($ergs/cm^2$)	Al	Cu	Pt	Fe
Energía por falla de apilamiento	200	75	95	—
Energía por borde de macla	120	45	195	190
Energía por borde de grano	625	645	1000	780

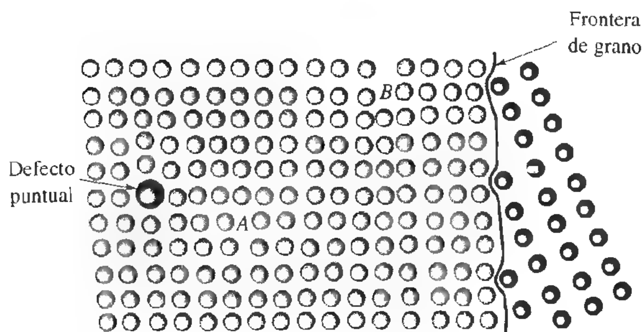


FIGURA 4-19 Si la dislocación en el punto *A* se mueve hacia la izquierda, será bloqueada por el defecto puntual. Si la dislocación se mueve hacia la derecha, entrará en interacción con la red desorganizada cerca de la segunda dislocación en el punto *B*. Si la dislocación se mueve aún más hacia la derecha, quedará bloqueada por un borde de grano.

Una dislocación en una red puede moverse fácilmente a través del cristal si el esfuerzo cortante en el sistema de deslizamiento es igual al esfuerzo cortante resultante crítico. Sin embargo, si la dislocación encuentra a su paso una región donde los átomos están desplazados de sus posiciones de equilibrio, se requerirá de un esfuerzo más alto para obligar a que la dislocación se traslade más allá de la región local de alta energía; por tanto, el material es más resistente. Podemos, entonces, controlar la resistencia de un material al controlar el número y tipo de imperfecciones presentes. Los tres mecanismos de endurecimiento más importantes se basan en las tres categorías de defectos de red que puede haber en los cristales.

Endurecimiento por deformación Las dislocaciones rompen la perfección de la red. En la figura 4-19, los átomos que están por debajo de la línea de dislocación en el punto *B* están en compresión, en tanto que los átomos por encima del mismo punto están sometidos a tensión. Si la dislocación *A* se mueve hacia la derecha y pasa cerca de la dislocación *B*, encontrará una región donde los átomos no están correctamente organizados. Se requerirán de esfuerzos más altos para mantener en movimiento a la dislocación *A*; en consecuencia, el metal es más resistente. Al incrementar el número de dislocaciones, se aumenta la resistencia del material. El *endurecimiento por deformación* se analizará formalmente en el capítulo 7.

Endurecimiento por solución sólida Cualquiera de los defectos puntuales también altera la perfección de la red. Si la dislocación *A* se mueve hacia la izquierda (figura 4-19) encontrará una red alterada debido al defecto puntual; se requiere un de esfuerzo más alto para que el deslizamiento de la dislocación continúe. Al introducir intencionalmente átomos sustitucionales o intersticiales, generamos un *endurecimiento por solución sólida*, misma que se analizará en el capítulo 9.

Endurecimiento por tamaño de grano Finalmente, las imperfecciones de superficie como los bordes de grano también alteran la red. Si la dislocación *B* se mueve a la derecha (figura 4-19), encontrará un borde de grano y quedará bloqueada. Al incrementar el número de granos o al reducir el tamaño de los mismos, se consigue el *endurecimiento por tamaño de grano*. El control del tamaño del grano se analizará en varios capítulos posteriores.

EJEMPLO 4-11 Diseño y selección de materiales para una estructura estable

Se desea producir una ménsula para sostener ladrillos cerámicos en un horno de tratamientos térmicos. La ménsula deberá ser fuerte, poseer ductilidad para que en caso de sobrecarga se

deforme en vez de fracturarse, y deberá mantener la mayor parte de su resistencia hasta aproximadamente 600°C. Diseñe el material para esta ménsula, considerando las diversas imperfecciones de red como mecanismo de endurecimiento.

SOLUCIÓN

Para dar servicio hasta 600°C, la ménsula no debe ser producida a partir de un material polimérico. En vez de ello, se considera un metal o un cerámico.

Para que tenga algo de ductilidad, las dislocaciones deben deslizarse. Ya que el deslizamiento en los cerámicos es difícil, la ménsula debe ser producida de algún material metálico. El metal debe tener un punto de fusión muy por encima de 600°C; el aluminio, con un punto de fusión de 660°C, no es adecuado. El hierro, sin embargo, sería una selección razonable.

Se pueden introducir defectos puntuales de línea y de superficie en el hierro para incrementar la resistencia, pero deseamos que las imperfecciones sean estables conforme se incremente la temperatura de servicio. Como se verá en el capítulo 5, los granos pueden crecer a temperaturas elevadas, reduciendo el número de bordes de grano y causando una reducción en la resistencia. Como se indicará en el capítulo 7, las dislocaciones pueden ser aniquiladas a temperaturas elevadas, reduciendo también la resistencia. El número de vacancias depende de la temperatura, por lo que el control de estos defectos de red no produciría propiedades estables.

El número de átomos intersticiales o sustitucionales en la red, sin embargo, no cambia con la temperatura. Se puede agregar carbono al hierro como átomos intersticiales o remplazar átomos de hierro por átomos de vanadio en los puntos normales de la red. Estos defectos puntuales siguen interfiriendo con el movimiento de las dislocaciones y ayudan a conservar estable la resistencia.

Naturalmente, pueden ser de importancia otros requisitos de diseño. Por ejemplo, la ménsula de acero puede deteriorartse por oxidación o reaccionar químicamente con el ladrillo cerámico.

RESUMEN

- Las imperfecciones, es decir, los defectos en la red de un material cristalino, son de tres tipos generales: defectos puntuales, defectos de línea o dislocaciones y defectos de superficie.
- Las dislocaciones son defectos de línea que se mueven al aplicar una fuerza al material haciendo que se deforme.
  - El esfuerzo cortante resultante crítico es el esfuerzo requerido para que se mueva la dislocación.
  - La dislocación se mueve en un sistema de deslizamiento, formado por un plano de deslizamiento y una dirección de deslizamiento. La dirección de deslizamiento, es decir, el vector de Burgers, típicamente es una dirección compacta. El plano de deslizamiento normalmente también es compacto o casi compacto.
  - En los cristales metálicos, el número y tipo de direcciones de deslizamiento y planos de deslizamiento influye en las propiedades del metal. En los metales CCC, el esfuerzo cortante resultante crítico es bajo y existe un número óptimo de planos de deslizamiento; en consecuencia, los metales CCC tienden a ser dúctiles. En el caso de los metales CC, no hay planos compactos disponibles y el esfuerzo cortante resultante crítico es alto; por lo que los metales CC tienden a ser resistentes. El número de sistemas de deslizamiento en los metales HC es limitado, haciendo que estos metales se comporten de manera frágil.
- Los defectos puntuales, que incluyen vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales. introducen campos de esfuerzos de compresión o de tensión que alteran la red adyacente. Como resultado, las dislocaciones no pueden deslizarse en las cercanías de defectos puntuales, incrementándose la resistencia del material. El número de vacancias, o de puntos de red vacíos, depende de

la temperatura del material; los átomos intersticiales (localizados en sitios intersticiales entre átomos normales) y los átomos sustitucionales (que remplazan al átomo normal en puntos de la red) a menudo se introducen de manera deliberada y generalmente su número no se altera por los cambios de temperatura.

- Los defectos de superficie incluyen los bordes de grano. Al producir un tamaño de grano muy pequeño se incrementa la cantidad de área de bordes de grano; dado que las dislocaciones no pueden pasar con facilidad a través de un borde de grano, el material se hace más resistente.
- El número y tipo de defectos de red controlan la facilidad del movimiento de las dislocaciones y, por tanto, influyen de manera directa sobre las propiedades mecánicas del material. Se obtiene el endurecimiento por deformación al incrementar el número de dislocaciones, el endurecimiento por solución sólida involucra incorporar defectos puntuales y el endurecimiento por tamaño de grano se obtiene al producir un material con granos más pequeños.

Glosario

Borde de grano de pequeño ángulo Arreglo de dislocaciones que causan un pequeño error de orientación en la red a través de la superficie de la imperfección.

Borde inclinado Borde de grano de ángulo pequeño compuesto de un arreglo de dislocaciones de borde.

Borde de macla Defecto de superficie a través del cual hay una desorientación angular (o imagen de espejo) en la red. Los bordes de macla también pueden moverse y causar deformación del material.

Borde torcido Borde de grano de ángulo pequeño compuesto por un arreglo de dislocaciones de tornillo.

Defecto Frenkel Par de defectos puntuales que se producen cuando un ion se mueve para crear un sitio intersticial, dejando atrás una vacancia.

Defecto intersticial Defecto puntual que se produce cuando se coloca un átomo en la red en un sitio que normalmente no es un punto de red.

Defecto Schottky Par de defectos puntuales en materiales de enlace iónico. A fin de mantener una carga neutral se debe formar tanto una vacancia de catión como de anión.

Defecto sustitucional Defecto puntual que se produce cuando se elimina un átomo de un punto normal de una red y se remplaza con un átomo distinto, por lo general, de un tamaño diferente.

Defectos puntuales Imperfecciones, como vacancias, localizados en un solo punto en la red.

Defectos de superficie Imperfecciones, como bordes de grano que separan un material en regiones de distinta orientación cristalográfica.

Densidad de dislocación Longitud total de líneas de dislocación por centímetro cúbico dentro de un material.

Deslizamiento Deformación de un material mediante el movimiento de dislocaciones a través de la red.

Deslizamiento cruzado Cambio del sistema de deslizamiento de una dislocación.

Dirección de deslizamiento Dirección en la red a través de la cual se mueve la dislocación. La dirección de deslizamiento es la misma que la dirección del vector de Burgers.

Dislocación Imperfección lineal en la red de un material cristalino. El movimiento de las dislocaciones ayuda a explicar la manera en la que se deforman los materiales. La interferencia con el movimiento de las dislocaciones ayuda a explicar cómo se endurecen los materiales.

Dislocación de borde Dislocación introducida en la red al agregar un medio plano adicional de átomos.

Dislocación de tornillo Dislocación producida al torcer un cristal de forma que un plano atómico produce una rampa en espiral alrededor de la dislocación.

Dislocación mixta Una dislocación que contiene en parte componentes de borde y de tornillo.

Ecuación Hall-Petch Relación entre resistencia y tamaño de grano en un material; esto es, $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$.

Esfuerzo cortante resultante crítico Esfuerzo cortante requerido para hacer que una dislocación se mueva y genere deslizamiento.

Esfuerzo Peierls-Nabarro El esfuerzo cortante, que depende del vector de Burgers y del espaciamiento interplanar, requerido para que se mueva una dislocación; esto es, $\tau = c \exp(-kd/b)$.

Falla de apilamiento Defecto de superficie en metales CCC causado por una secuencia incorrecta del apilamiento de planos compactos.

Frontera de grano Defecto de superficie que representa la frontera entre dos granos. La red tiene una orientación cristalográfica distinta a ambos lados de un borde de grano.

Grano Porción de un material sólido en el cual la red es idéntica y con una sola orientación cristalográfica.

Intersticio Defecto puntual causado cuando un átomo "normal" ocupa un sitio intersticial dentro de la red.

Ley de Schmid Relación entre el esfuerzo cortante, el esfuerzo aplicado y la orientación del sistema de deslizamiento; esto es, $\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi$.

Metalografía Preparación de la muestra de un material mediante pulido y ataque químico, de forma que su estructura pueda ser examinada utilizando un microscopio.

Número de tamaño de grano ASTM Medida del tamaño de los granos en un material cristalino que se obtiene al contar el número de granos por pulgada cuadrada en una amplificación de $\times$ 100.

Microscopio electrónico de transmisión (MET) Instrumento que al pasar un haz de electrones a través de un material, puede detectar características estructurales microscópicas.

Plano de deslizamiento Plano que barre la línea de dislocación durante el deslizamiento. Normalmente, el plano de deslizamiento es un plano compacto, si es que existe alguno en la estructura cristalina.

Sistema de deslizamiento Combinación del plano de deslizamiento y de la dirección del deslizamiento.

Vacancia Átomo faltante en algún punto de la red.

Vector de Burgers Dirección y distancia en la que se mueve una dislocación en cada paso.

PROBLEMAS

4-1 ¿Cuáles son los índices Miller de las direcciones de deslizamiento

(**a**) en el plano (111) de una celda unitaria CCC?

(**b**) en el plano (011) de una celda unitaria CC?

4-2 ¿Cuáles son los índices Miller de los planos de deslizamiento en celdas unitarias CCC que contienen la dirección de deslizamiento [101]?

4-3 ¿Cuáles son los índices Miller de los planos de deslizamiento {110} en celdas unitarias CC que incluyen la dirección de deslizamiento [111]?

4-4 Calcule la longitud del vector de Burgers de los materiales siguientes:

(**a**) Niobio CC

(**b**) Plata CCC

(c) Silicio cúbico de estructura tipo diamante

4-5 Determine el espaciamiento interplanar y la longitud del vector de Burgers para el deslizamiento en los sistemas de deslizamiento esperados en el aluminio CCC. Repita, suponiendo que el sistema de deslizamiento es un plano (110) y una dirección [111]. ¿Cuál es la razón entre los esfuerzos cortantes requeridos para el deslizamiento en estos dos sistemas? Suponga que $k = 2$ en la ecuación 4-1.

4-6 Determine el espaciamiento interplanar y la longitud del vector de Burgers para el deslizamiento en el sistema de deslizamiento (110)/[111] en el tantalio CC. Repita, suponiendo que el sistema de deslizamiento es un sistema (111)/[110]. ¿Cuál es la razón entre los esfuerzos cortantes requeridos para el deslizamiento en ambos sistemas? Suponga que $k = 2$ en la ecuación 4-1.

4-7 ¿Cuántos gramos de aluminio, con una densidad de dislocaciones de 10^{10} cm/cm^3, se requieren para dar una longitud total de dislocaciones que llegue desde Nueva York hasta Los Ángeles (3000 millas)?

4-8 La distancia de la Tierra a la Luna es de 240,000 millas. Si ésta fuera la longitud total de dislocaciones en un centímetro cúbico de material, ¿cuál sería su densidad de dislocaciones?

4-9 Se desea introducir un átomo intersticial o un átomo sustitucional grande en la red cerca de una dislocación. ¿Entraría el átomo más fácilmente por encima o por debajo de la línea de dislocación que se muestra en la figura 4-5(b)? Explique.

4-10 Compare las relaciones *c/a* para los metales HC siguientes; determine los procesos probables de deslizamientos en cada uno de ellos y estime el esfuerzo cortante resultante crítico aproximado. Explique. (Vea los datos del Apéndice A.)

(a) zinc

(b) magnesio

(c) titanio

(d) circonio

(e) renio

(f) berilio

4-11 Un cristal único de un metal CCC está orientado de tal forma que la dirección [001] es paralela a un esfuerzo aplicado de 5000 psi. Calcule el esfuerzo cortante resultante que actúa sobre el plano de deslizamiento (111) en las direcciones de deslizamiento [110], [011], y [101]. ¿Cuál de estos sistemas de deslizamiento se activará primero?

4-12 Un monocristal de un metal CC está orientado de tal forma que la dirección [001] es paralela al esfuerzo aplicado. Si el esfuerzo cortante resultante crítico requerido para el deslizamiento es 12,000 psi, calcule la magnitud del esfuerzo aplicado requerido para que se inicie el deslizamiento en la dirección [111] y en los planos de deslizamiento (110), (011) y (101).

4-13 Calcule el número de vacancias por centímetro cúbico que se esperan en el cobre a 1085°C (justo por debajo de la temperatura de fusión). La energía para la formación de vacancias es de 20,000 cal/mol.

4-14 La fracción de puntos de red ocupada por vacancias en el aluminio sólido a 660°C es 10^{-3}. ¿Cuál es la energía requerida para la creación de vacancias en el aluminio?

4-15 La densidad de una muestra de paladio CCC es de 11.98 g/cm^3 y su parámetro de red es 3.8902 Å. Calcule

(a) la fracción de los puntos de red que contengan vacancias y

(b) el número total de vacancias en un centímetro cúbico de Pd.

4-16 La densidad de una muestra de berilio HC es de 1.844 g/cm^3 y los parámetros de red son $a_0 = 0.22858$ nm y $c_0 = 0.35842$ nm. Calcule

(a) la fracción de los puntos de red que contengan vacancias y

(b) el número total de vacancias en un centímetro cúbico.

4-17 El litio CC tiene un parámetro de red de 3.5089×10^{-8} cm y contiene una vacancia por cada 200 celdas unitarias. Calcule

(a) el número de vacancias por centímetro cúbico y

(b) la densidad del litio.

4-18 El plomo CCC tiene un parámetro de red de 0.4949 nm y contiene una vacancia por cada 500 átomos. Calcule

(a) la densidad y

(b) el número de vacancias por gramo de Pb.

4-19 Una aleación de niobio se produce al introducir átomos sustitucionales de tungsteno en la estructura CC; finalmente se produce una aleación con un parámetro de red de 0.32554 nm y una densidad de

11.95 g/cm^3. Calcule la fracción de átomos de tungsteno dentro de la aleación.

4-20 Se introducen átomos de estaño en la red de cobre CCC, produciendo una aleación con un parámetro de red de 3.7589×10^{-8} cm y una densidad de 8.772 g/cm^3. Calcule el porcentaje atómico de estaño presente en la aleación.

4-21 Remplazamos con tantalio el 7.5% atómico de los átomos de cromo en su red CC. La difracción de los rayos X muestra que el parámetro de red es 0.29158 nm. Calcule la densidad de la aleación.

4-22 Suponga que introducimos un átomo de carbono por cada 100 átomos de hierro en una posición intersticial en el hierro CC, lo que nos da un parámetro de red de 0.2867 nm. Para la aleación Fe-C, encuentre

(**a**) la densidad y

(**b**) el factor de empaquetamiento.

4-23 La densidad del hierro CC es 7.882 g/cm^3 y el parámetro de red 0.2866 nm cuando se introducen átomos de hidrógeno en posiciones intersticiales. Calcule

(**a**) la fracción atómica de los átomos de hidrógeno y

(**b**) el número de celdas unitarias en promedio que contienen átomos de hidrógeno.

4-24 Suponga que está presente un defecto Schottky en cada diez celdas unitarias de MgO. El MgO tiene la estructura cristalina del cloruro de sodio y un parámetro de red de 0.396 nm. Calcule

(**a**) el número de vacancias de anión por cm^3 y

(**b**) la densidad del material cerámico.

4-25 El ZnS tiene la estructura de la blenda de zinc. Si la densidad es 3.02 g/cm^3 y el parámetro de red es de 0.59583 nm, determine el número de defectos Schottky

(**a**) por cada celda unitaria y

(**b**) por centímetro cúbico.

4-26 Suponga que introducimos los siguientes defectos puntuales. ¿Qué otros cambios en cada una de las estructuras pudieran resultar necesarios para mantener un equilibrio de carga? Explique.

(**a**) Remplazo de iones Mg^{2+} en lugar de átomos de itrio en Y_2O_3.

(**b**) Remplazo de iones Fe^{3+} en lugar de iones de magnesio en MgO.

(**c**) Remplazo de iones Li^{1+} en lugar de iones de magnesio en el MgO.

(**d**) Remplazo de iones Fe^{2+} por los iones de sodio en el NaCl.

4-27 La resistencia del titanio es 65,000 psi cuando el tamaño de grano es de 17×10^{-6} m y de 82,000 psi cuando el tamaño de grano es de 0.8×10^{-6} m. Determine

(**a**) las constantes de la ecuación de Hall-Petch y

(**b**) la resistencia del titanio cuando se reduce el tamaño de grano a 0.2×10^{-6} m.

4-28 Una aleación de cobre y zinc tiene las propiedades siguientes:

Diámetros de grano (mm)	Resistencia (MPa)
0.015	170 Mpa
0.025	158 MPa
0.035	151 MPa
0.050	145 MPa

Determine

(**a**) las constantes de la ecuación de Hall-Petch y

(**b**) el tamaño de grano requerido para obtener una resistencia de 200 MPa.

4-29 Para un número de tamaño de grano ASTM de 8, calcule el número de granos por pulgada cuadrada

(**a**) a una amplificación de 100 ×

(**b**) sin amplificación.

4-30 Determine el número de tamaño de grano ASTM si se observan 20 granos por pulgada cuadrada a una amplificación de 400.

4-31 Determine el número de tamaño de grano ASTM si se observan 25 granos por pulgada cuadrada a una amplificación de 50.

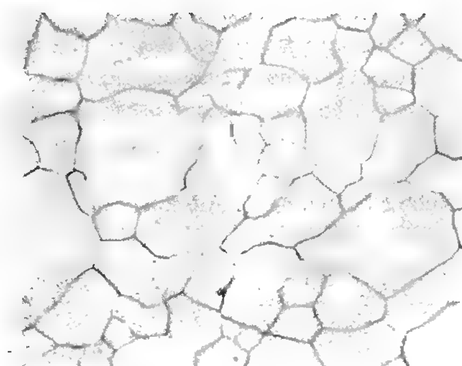


FIGURA 4-20 Microestructura del hierro, para el problema 4-32 (× 500). (*De Metals Handbook, Vol. 9, Novena Ed., American Society for Metals, 1985.*)

4-32 Determine el número de tamaño de grano ASTM para los materiales en

(**a**) figura 4-16

(**b**) figura 4-20

(**c**) figura 1-9(c).

4-33 El ángulo θ de un borde inclinado está dado por sen $(\theta/2) = b/2D$ (figura 4-17). Verifique lo correcto de esta ecuación.

4-34 Calcule el ángulo θ de un borde granular de ángulo pequeño en el aluminio CCC cuando las dislocaciones están separadas 5000 Å. (Vea el problema 4-33.)

4-35 Para el hierro CC, calcule la distancia promedio entre dislocaciones en un borde de grano de ángulo pequeño inclinado 0.50°. (Vea el problema 4-33.)

4-36 Nuestro análisis de la ley de Schmid se ocupó de monocristales de un metal. Analice el deslizamiento y la ley de Schmid en un material policristalino. ¿Qué podría ocurrir conforme el tamaño de grano se hace cada vez más pequeño?



Problemas de diseño

4-37 La densidad del aluminio puro, calculado a partir de datos cristalográficos se espera que sea de 2.69955 g/cm^3.

(**a**) Diseñe una aleación de aluminio que tenga una densidad de 2.6450 g/cm^3.

(**b**) Diseñe una aleación de aluminio que tenga una densidad de 2.7450 g/cm^3.

4-38 Se desea obtener una placa de metal con buena soldabilidad. Durante el proceso de unión, el metal adyacente a la soldadura se calienta casi a la temperatura de fusión y, dependiendo de los parámetros de la soldadura, pudiera conservarse caliente durante algún tiempo. Diseñe una aleación que minimice la pérdida de resistencia en esta "área afectada por el calor" durante el proceso de soldadura.

CAPÍTULO 5

Movimiento de los átomos en los materiales

5-1 Introducción

La **difusión** es el movimiento de los átomos en un material. Los átomos se mueven de una manera predecible, tratando de eliminar diferencias de concentración y de producir una composición homogénea y uniforme. El movimiento de los átomos es necesario para muchos de los tratamientos que llevamos a cabo sobre los materiales. Es necesaria la difusión para el tratamiento térmico de los metales, la manufactura de los cerámicos, la solidificación de los materiales, la fabricación de transistores y celdas solares y la conductividad eléctrica de muchos cerámicos. Si comprendemos cómo se transfiere la masa mediante la difusión, podremos diseñar técnicas de procesamiento de materiales, dispositivos a prueba de fugas, e incluso equipo de purificación.

En este capítulo, nos concentraremos en comprender cómo ocurre la difusión en los materiales sólidos. Además, analizaremos varios ejemplos del uso de la difusión como ayuda en la selección de materiales y en el diseño de procesos de manufactura.

5-2 Estabilidad de los átomos

En el capítulo cuatro se mostró que se pueden introducir imperfecciones en la red de un cristal. Sin embargo, estas imperfecciones, e incluso los átomos que ocupan los puntos de red, no son estables ni están en reposo. En vez de ello, los átomos poseen algo de energía térmica y se moverán. Por ejemplo, un átomo puede trasladarse de un punto normal de la red y ocupar una vacancia cercana. Los átomos pueden moverse de un sitio intersticial a otro y pueden saltar a través de un borde de grano, haciendo que dicho borde se mueva.

La capacidad de los átomos y de las imperfecciones para difundirse aumenta conforme se aumenta la temperatura, o los átomos incrementan su energía térmica. La razón de movimiento está relacionada con la temperatura o energía térmica, mediante la ecuación de *Arrhenius*:

$$\text{Razón de movimiento} = c_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \qquad (5\text{-}1)$$

donde c_0 es una constante, R es la constante de los gases (1.987 cal/mol · K), T es la temperatura absoluta (K) y Q la **energía de activación** (cal/mol) requerida para que una imperfección se mueva. Esta ecuación se deduce a partir de un análisis estadístico sobre la probabilidad de

que los átomos tengan la energía adicional Q necesaria para moverse. La razón de movimiento está relacionada con el número de átomos que se mueven.

Podemos volver a escribir la ecuación al aplicar el logaritmo natural en ambos términos:

$$\ln\,(\text{razón de movimiento}) = \ln\,(c_0) - \frac{Q}{RT} \tag{5-2}$$

Si trazamos el ln (razón de movimiento) correspondiente a alguna reacción, en función de $1/T$ (figura 5-1), la pendiente de la curva será $-Q/R$ y, en consecuencia, se podrá calcular Q. La constante c_0 es el valor de la intersección de la curva donde $1/T$ es igual a cero.

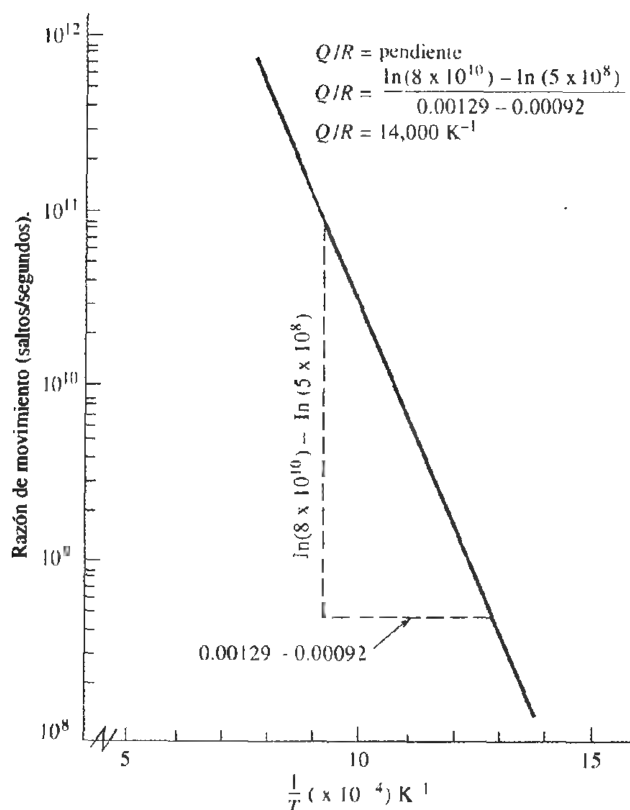


FIGURA 5-1 Gráfica de la ecuación de Arrhenius considerando ln (razón de movimiento) en función de $1/T$, la cual puede ser utilizada para determinar la energía de activación requerida para una reacción.

EJEMPLO 5-1

Suponga que se determina que los átomos intersticiales a 500°C se mueven de un sitio a otro a razón de 5×10^8 saltos/s y a 8×10^{10} saltos/s a 800°C. Calcule la energía de activación Q del proceso.

SOLUCIÓN

La figura 5-1 representa la gráfica de ln (razón de movimiento) en función de $1/T$; como se puede calcular en la figura, la pendiente de esta curva, como se puede calcular en la figura, da Q/R = 14,000 K^{-1}, es decir Q = 27,880 cal/mol. De manera alterna, se pueden resolver las dos ecuaciones simultáneas:

$$5 \times 10^8 = c_0 \exp\left[\frac{-Q}{(1.987)(500 + 273)}\right] = c_0 \exp(-0.000651Q)$$

$$8 \times 10^{10} = c_0 \exp\left[\frac{-Q}{(1.987)(800 + 273)}\right] = c_0 \exp(-0.000469Q)$$

En vista de que

$$c_0 = \frac{5 \times 10^8}{\exp(-0.000651Q)},$$

entonces

$$8 \times 10^{10} = \frac{(5 \times 10^8) \exp(-0.000469Q)}{\exp(-0.000651Q)}$$

$$160 = \exp[(0.000651 - 0.000469)Q] = \exp(0.000182Q)$$

$$\ln(160) = 5.075 = 0.000182Q$$

$$Q = \frac{5.075}{0.000182} = 27,880 \text{ cal/mol}$$

5-3 Mecanismos de difusión

Incluso en materiales sólidos absolutamente puros, los átomos se mueven de una posición en la red a otra. Este proceso, que se conoce **como autodifusión,** puede detectarse utilizando trazadores radioactivos. Suponga que se introduce un isótopo radioactivo del oro (Au^{198}) en la superficie de oro normal (Au^{197}). Después de un periodo, los átomos radioactivos se habrán movido hacia el interior del oro normal y, finalmente, los átomos radioactivos se habrán distribuido de manera uniforme en toda la muestra de oro. Aunque la autodifusión ocurre de manera continua en todos los materiales, su efecto en el comportamiento del material no es importante.

También ocurre la difusión de átomos distintos en los materiales (figura 5-2). Si se suelda una lámina de níquel a una lámina de cobre, los átomos de níquel gradualmente se difunden en el cobre y los de cobre emigran hacia el níquel. De nuevo, al transcurrir el tiempo los átomos de níquel y cobre quedarán uniformemente distribuidos.

Hay dos mecanismos importantes mediante los cuales se difunden los átomos (figura 5-3).

Difusión por vacancia En la autodifusión y en la difusión de átomos sustitucionales, un átomo abandona su sitio en la red para llenar una vacancia cercana (creando así una nueva vacancia en su lugar original en la red). Conforme continúa la difusión, se tiene un flujo de vacancias y átomos en sentidos opuestos conocido como **difusión por vacancia**. El número de vacancias, que se incrementa al aumentar la temperatura, ayuda a determinar la extensión tanto de la autodifusión como de la difusión de los átomos sustitucionales.

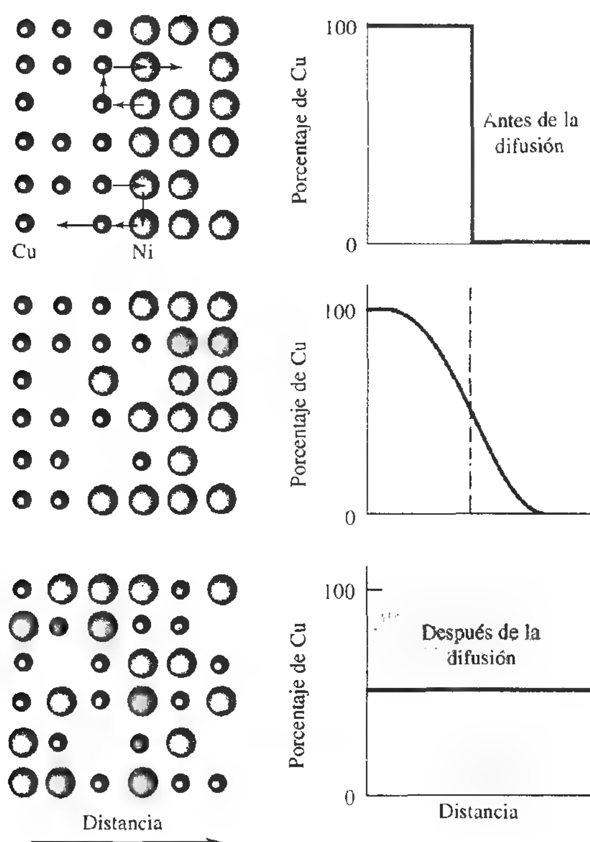


FIGURA 5-2 Difusión de átomos de cobre en el níquel. Finalmente, los átomos de cobre quedarán distribuidos aleatoriamente en todo el níquel.



FIGURA 5-3 Mecanismos de difusión en materiales: (a) difusión de átomos por vacancia o por átomos sustitucionales y (b) difusión intersticial.

Difusión intersticial Cuando en la estructura cristalina está presente un pequeño átomo intersticial, este átomo pasará de un sitio intersticial a otro. Para este mecanismo no es necesario que existan vacancias. En parte porque el número de sitios intersticiales es mucho mayor que el de vacancias, por tanto, se espera que la difusión intersticial sea rápida.

5-4 Energía de activación para la difusión

Un átomo que se difunde debe oprimir a los átomos circundantes para llegar a su nuevo sitio. Para que esto ocurra, deberá proporcionársele energía a fin de que llegue a su nueva posición,

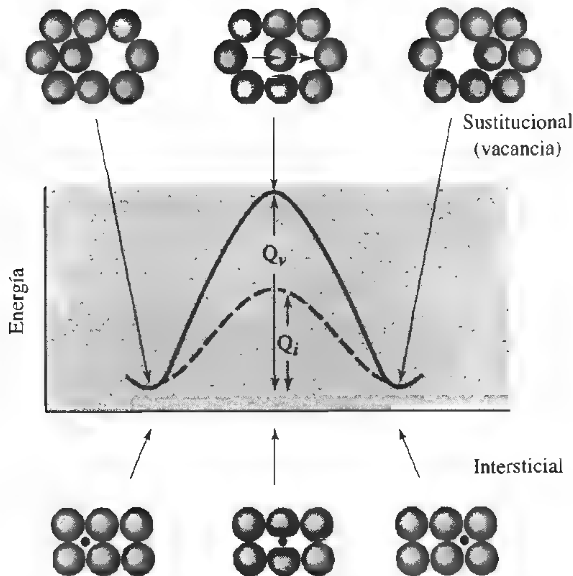


FIGURA 5-4 Se requiere de una energía alta para hacer pasar los átomos entre otros durante la difusión. Esta energía es la energía de activación *Q*. En general, se requiere de más energía en el caso de un átomo sustitucional que en un átomo intersticial.

como se ve de una manera esquemática en la difusión por vacancias e intersticial de la figura 5-4. El átomo originalmente está en una ubicación de baja energía y relativamente estable. A fin de pasar a un nuevo sitio, el átomo debe vencer una barrera energética. La barrera energética es la **energía de activación** *Q*. El calor le proporciona al átomo la energía que requiere para vencer esta barrera.

Normalmente se requiere menos energía para hacer pasar un átomo intersticial entre los átomos circundantes; en consecuencia, en la difusión intersticial las energías de activación son menores que en la difusión por vacancias. En la tabla 5-1 se muestran valores típicos de energías de activación; una cifra baja indica una fácil difusión.

5-5 Velocidad de difusión (primera ley de Fick)

La velocidad a la cual se difunden los átomos en un material se puede medir mediante el **flujo** *J*, que se define como el número de átomos que pasa a través de un plano de superficie unitaria por unidad de tiempo (figura 5-5). La **primera ley de Fick** determina el flujo neto de átomos:

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} \tag{5-3}$$

donde *J* es el flujo (átomos/cm^2 · s), *D* es la **difusividad** o **coeficiente de difusión** (cm^2/s), y $\Delta c/\Delta x$ es el **gradiente de concentración** (átomos/cm^3 · cm). Durante la difusión varios factores afectan el flujo de los átomos.

Gradiente de concentración El gradiente de concentración muestra la forma en que la composición del material varía con la distancia; Δc es la diferencia en concentración a lo largo de una distancia Δx (figura 5-6). El gradiente de concentración puede crearse al poner en

TABLA 5-1 Datos de difusión para materiales seleccionados

Par de difusión	Q (cal/mol)	D_0 (cm^2/s)
Difusión intersticial:		
C en hierro CCC	32,900	0.23
C en hierro CC	20,900	0.011
N en hierro CCC	34,600	0.0034
N en hierro CC	18,300	0.0047
H en hierro CCC	10,300	0.0063
H en hierro CC	3,600	0.0012
Autodifusión (difusión por vacancias):		
Pb en Pb CCC	25,900	1.27
Al en Al CCC	32,200	0.10
Cu en Cu CCC	49,300	0.36
Fe en Fe CCC	66,700	0.65
Zn en Zn HC	21,800	0.1
Mg en Mg HC	32,200	1.0
Fe en Fe CC	58,900	4.1
W en W CC	143,300	1.88
Si en Si (covalente)	110,000	1800.0
C en C (covalente)	163,000	5.0
Difusión heterogénea (difusión por vacancias):		
Ni en Cu	57,900	2.3
Cu en Ni	61,500	0.65
Zn en Cu	43,900	0.78
Ni en hierro CCC	64,000	4.1
Au en Ag	45,500	0.26
Ag en Au	40,200	0.072
Al en Cu	39,500	0.045
Al en Al_2O_3	114,000	28.0
O en Al_2O_3	152,000	1900.0
Mg en MgO	79,000	0.249
O en MgO	82,100	0.000043

De diversas fuentes, incluyendo Y. Adda y J. Philibert, *La Diffusion dans les Solides*, Vol. 2, 1966.

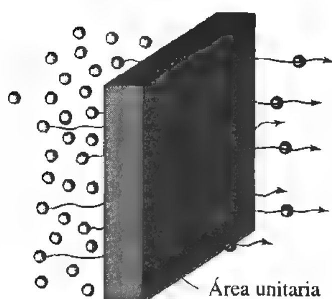


FIGURA 5-5 El flujo durante la difusión queda definido como el número de átomos que pasa a través de un plano de área unitaria por unidad de tiempo.

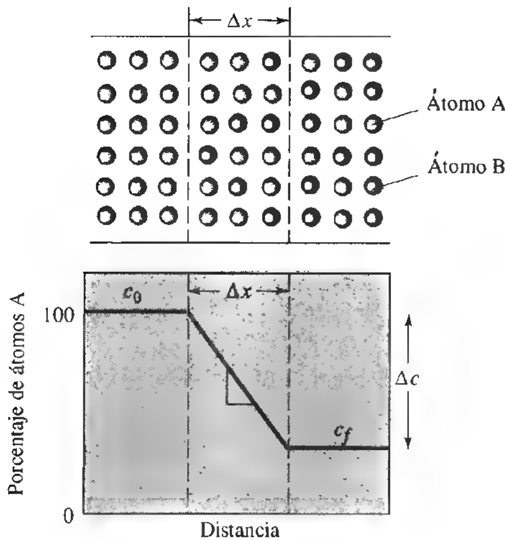


FIGURA 5-6 Ilustración del gradiente de concentración.

contacto dos materiales de composición distinta cuando un gas o un líquido entra en contacto con un material sólido, cuando se producen estructuras fuera de equilibrio en un material debido al procesamiento y por toda una serie de otras causas.

El flujo a una temperatura en particular es constante sólo si también es constante el gradiente de concentración, esto es, las composiciones a cada lado del plano de la figura 5-5 se conservan sin modificación. En muchos casos prácticos, sin embargo, estas composiciones varían al irse redistribuyendo los átomos, por lo que también el flujo cambia. A menudo encontramos que el flujo es inicialmente alto y después se reduce gradualmente, conforme disminuye el gradiente de concentración por difusión.

EJEMPLO 5-2

Una manera de fabricar transistores, que amplifican señales eléctricas, es la difusión de átomos de impurezas en un material semiconductor como el silicio. Imagine que una oblea de silicio de un espesor de 0.1 cm, que originalmente contiene un átomo de fósforo por cada 10,000,000 de átomos de Si, es tratada de forma que en su superficie existan 400 átomos de P por cada 10,000,000 de Si (figura 5-7). Calcule el gradiente de concentración (a) en porcentaje atómico/cm y (b) en átomos/cm^3 · cm. El parámetro de red del silicio es 5.4307 Å.

SOLUCIÓN

Primero, calculemos las concentraciones iniciales y superficiales en porcentaje atómico:

$$c_i = \frac{\text{átomo de P}}{10{,}000{,}000 \text{ átomos}} \times 100 = 0.00001 \text{ \% atómico de P}$$

$$c_s = \frac{400 \text{ átomos de P}}{10{,}000{,}000 \text{ átomos}} \times 100 = 0.004 \text{ \% atómico de P}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0.00001 - 0.004 \text{ \% atómico de P}}{0.1 \text{ cm}} = -0.0399 \text{ \% atómico de P/cm}$$

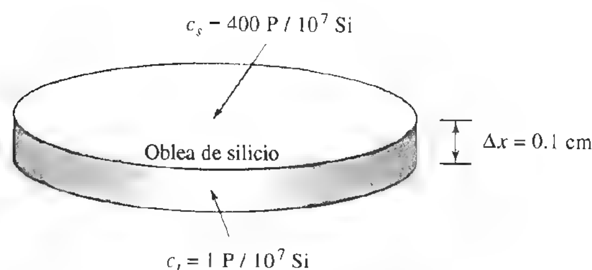


FIGURA 5-7 Oblea de silicio (para ejemplo 5-2).

Para encontrar el gradiente en función de átomos/cm^3 · cm, debemos determinar el volumen de la celda unitaria:

$$V_{celda} = (5.4307 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^3\text{/celda}$$

El volumen ocupado por 10,000,000 de átomos de Si, que están organizados en una estructura CD, con ocho átomos por celda, es:

$$V = \frac{10{,}000{,}000 \text{ átomos}}{8 \text{ átomos/celda}} (1.6 \times 10^{-22}\text{cm}^3\text{/celda}) = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$$

Las composiciones en átomos/cm^3 son:

$$c_i = \frac{\text{átomo de P}}{2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3} = 0.005 \times 10^{18} \text{ átomos de P/cm}^3$$

$$c_s = \frac{400 \text{ átomos de P}}{2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3} = 2 \times 10^{18} \text{ átomos de P/cm}^3$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0.005 \times 10^{18} - 2 \times 10^{18} \text{ átomos de P/cm}^3}{0.1 \text{ cm}}$$

$$= -1.995 \times 10^{19} \text{ átomos de P/cm}^3 \cdot \text{cm}$$

■

EJEMPLO 5-3

Una capa de 0.05 cm de MgO se deposita entre capas de níquel y de tantalio para que funcione como una barrera contra la difusión que impida reacciones entre los dos metales (figura 5-8). A 1400°C se crean iones de níquel que se difunden a través del material cerámico MgO para llegar al tantalio. Determine el número de iones de níquel que pasan a través del MgO por segundo. El coeficiente de difusión del níquel en el MgO es de 9×10^{-12} cm^2/s, y el parámetro de red del níquel a 1400°C es de 3.6×10^{-8} cm.

SOLUCIÓN

La concentración del Ni en la interfase Ni/MgO es 100% Ni, es decir:

$$c_{Ni/MgO} = \frac{4 \text{ átomos de Ni/celda unitaria}}{(3.6 \times 10^{-18}\text{cm})^3} = 8.57 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

La concentración del níquel en la interfase Ta/MgO es 0% Ni. Por lo que el gradiente de concentración es:

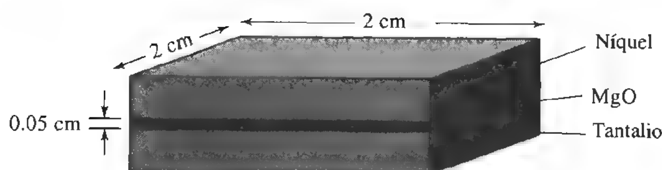


FIGURA 5-8 Par de difusión (para el ejemplo 5-3).

$$\Delta c/\Delta x = \frac{0 - 8.57 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3}{0.05 \text{ cm}} = -1.71 \times 10^{24} \text{ átomos/cm}^3 \cdot \text{cm}$$

El flujo de átomos de níquel a través de la capa MgO es de:

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} = (9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s})(-1.71 \times 10^{24} \text{ átomos/cm}^3 \cdot \text{cm})$$

$$J = 1.54 \times 10^{13} \text{ átomos de níquel/cm}^2 \cdot \text{s}$$

El número total de átomos de níquel cruzando la interfase de 2 cm × 2 cm por segundo es:

$$\text{Átomos de Ni totales} = (J)(\text{Área}) = (1.54 \times 10^{13})(2 \text{ cm})(2 \text{ cm})$$
$$= 6.16 \times 10^{13} \text{ átomos de Ni/s}$$

Aunque esto pudiera parecer muy rápido, encontraríamos que en un segundo, el volumen de átomos de níquel eliminados de la interfase Ni/MgO sería de

$$\frac{6.16 \times 10^{13} \text{ átomos de Ni/s}}{8.57 \times 10^{22} \text{ átomos de Ni/cm}^3} = 0.72 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$$

O bien, el espesor que se reduce en la capa de níquel cada segundo es de

$$\frac{0.72 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}}{4 \text{ cm}^2} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}$$

Para eliminar el espesor de níquel en una micra (10^{-4}cm), el tratamiento requiere

$$\frac{10^{-4}\text{cm}}{1.8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}} = 556{,}000 \text{ s} = 154 \text{ h}$$

■

El coeficiente de difusión y la temperatura El coeficiente de difusión D está relacionado con la temperatura a través de una ecuación de Arrhenius,

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \tag{5-4}$$

donde Q es la energía de activación (cal/mol), R es la constante de los gases (1.987 cal/mol · K) y T es la temperatura absoluta (K). D_0 es una constante para un sistema de difusión dado. Los valores típicos de D_0 se indican en la tabla 5-1, en tanto que la dependencia de D con la temperatura para varios metales se ilustra en la figura 5-9.

Cuando se incrementa la temperatura de un material, también se incrementa el coeficiente de difusión y el flujo de átomos. A temperaturas más altas, la energía térmica suministrada a los átomos en difusión permite que éstos venzan la barrera de energía de activación y se muevan con mayor facilidad a nuevos sitios en la red. A bajas temperaturas, frecuentemente por debajo de aproximadamente 0.4 veces la temperatura de fusión absoluta del material, la difusión es muy baja y puede no ser significativa. Por esta razón, el tratamiento térmico de metales y el procesamiento de cerámicos se efectúa a altas temperaturas; así los átomos se mueven rápidamente para completar reacciones o para llegar a condiciones de equilibrio.

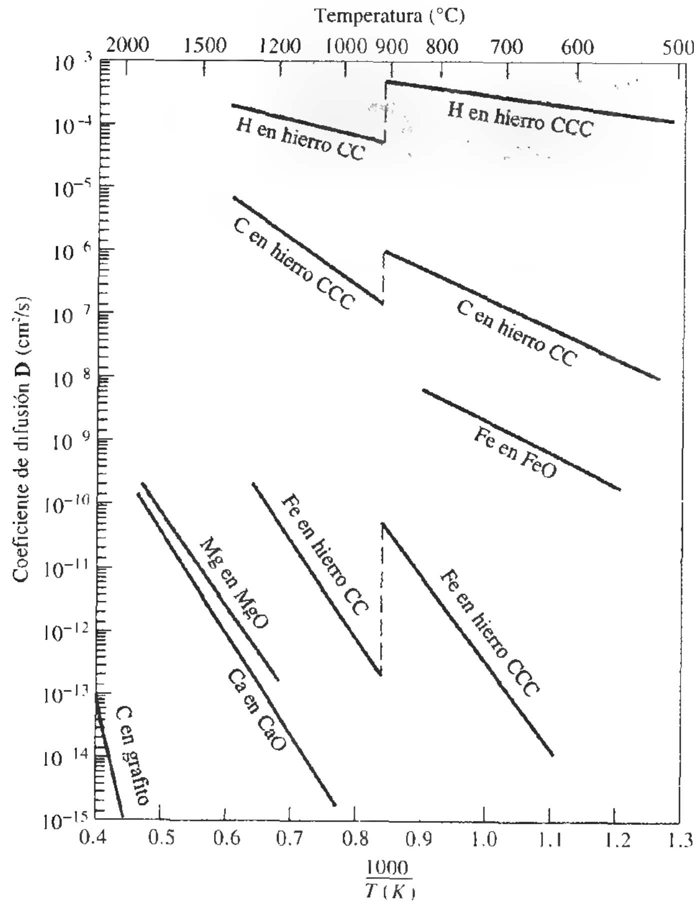


FIGURA 5-9 Coeficiente de difusión D en función del recíproco de la temperatura para varios metales y materiales cerámicos. En esta gráfica de Arrhenius, D representa la rapidez del proceso de difusión. Una pendiente pronunciada significa una energía de activación elevada.

EJEMPLO 5-4 Diseño de una membrana de hierro

Un tubo grueso, impermeable, de 3 cm de diámetro y de 10 cm de largo contiene un gas que incluye 0.5×10^{20} átomos N por cm^3 y 0.5×10^{20} átomos H por cm^3 en un lado de una membrana de hierro (figura 5-10). A fin de asegurar una concentración constante de nitrógeno e hidrógeno, se introduce gas en el tubo de manera continua. El gas del otro lado de la membrana tiene constantemente 1×10^{18} átomos de N por cm^3 y 1×10^{18} átomos H por cm^3. Todo el sistema debe operar a 700°C, temperatura a la cual el hierro tiene estructura CC. Diseñe una membrana de hierro que impida la pérdida de 1% de nitrógeno cada hora y al mismo tiempo que permita el paso del 90% de hidrógeno por hora a través de ella.

SOLUCIÓN

El número total de átomos de nitrógeno en el recipiente es:

$$(0.5 \times 10^{20} \text{ átomos de N/cm}^3)(\pi/4)(3 \text{ cm})^2(10 \text{ cm}) = 35.343 \times 10^{20} \text{ átomos de N}$$

El número máximo de átomos por pérdida no debe exceder el 1% del total, es decir:

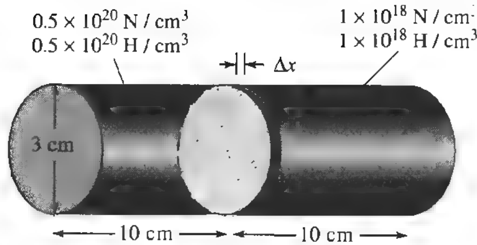


FIGURA 5-10 Membrana de hierro (para el ejemplo 5-4).

Pérdida de átomos de N por h = $(0.01)(5.34 \times 10^{20}) = 35.343 \times 10^{18}$ átomos de N/h
Pérdida de átomos de N por s = $(35.343 \times 10^{18}$ átomos de N/h)/(3600 s/h)
= 0.0098×10^{18} átomos de N/s

El flujo es entonces

$$J = \frac{(0.0098 \times 10^{18} \text{ (átomos de N/s)}}{\left(\frac{\pi}{4}\right)(3\text{cm})^2}$$

$= 0.00139 \times 10^{18}$ átomos de N/cm² · s

El coeficiente de difusión del nitrógeno en el hierro CC a 700°C = 973 K es:

$D_N = 0.0047 \exp(-18{,}300/RT) = 0.0047 \exp[-18{,}300/(1.987)(973)]$
$= 0.0047 \exp(-9.4654) = (0.0047)(7.749 \times 10^{-5}) = 3.64 \times 10^{-7}$ cm²/s

De la ecuación 5-3:

$J = -D\Delta c/\Delta x = 0.00139 \times 10^{18}$ átomos de N/cm² · s

$$\Delta x = -D\Delta c/J = \frac{(-3.64 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s})(1 \text{ y } 10^{18} - 50 \times 10^{18} \text{ N/cm}^3)}{0.00139 \times 10^{18} \text{ N/cm}^2 \cdot \text{s}}$$

$\Delta x = 0.0128$ cm = espesor mínimo de la membrana

De manera similar, el espesor máximo de la membrana, que permitirá que pase el 90% del hidrógeno puede calcularse de la siguiente forma:

Pérdidas de átomos de H por h = $(0.90)(35.343 \times 10^{20}) = 31.80 \times 10^{20}$
Pérdidas de átomos de H por s = 0.0088×10^{20}
$J = 0.125 \times 10^{18}$ átomos de H /cm² · s
$D_H = 0.0012 \exp(-3600/RT) = 1.86 \times 10^{-4}$ cm²/s

$$\Delta x = \frac{(1.86 \times 10^{-4})(49 \times 10^{18})}{0.125 \times 10^{18}} = 0.0729 \text{ cm = espesor máximo}$$

Será suficiente una membrana de hierro de un espesor entre 0.0128 y 0.0729 cm. ■

Factores que afectan la difusión y la energía de activación Una pequeña cantidad de energía de activación Q incrementa el coeficiente de difusión y el flujo, porque se requiere menos energía térmica para vencer dicha barrera de energía de activación. Varios factores influyen en la energía de activación y, por tanto, en la velocidad de difusión. La **difusión intersticial**, con una energía de activación baja, por lo general ocurre mucho más aprisa que la difusión por vacancias o sustitucional.

Las energías de activación por lo general son menores para átomos difundiéndose a través de estructuras cristalinas abiertas que a través de estructuras cristalinas compactas. Dado que la energía de activación depende de la fuerza del enlace atómico, será mayor para la difusión de átomos en materiales con una alta temperatura de fusión (figura 5-11). Los materiales con enlaces covalentes, como el carbono y el silicio (tabla 5-1) tienen energías de activación extraordinariamente altas, lo que es congruente con la alta resistencia de sus enlaces atómicos.

En los materiales de enlace iónico, como los materiales cerámicos, un ion que se difunda sólo ocupará un sitio que tenga su misma carga. A fin de llegar a dicho sitio, el ion físicamen-

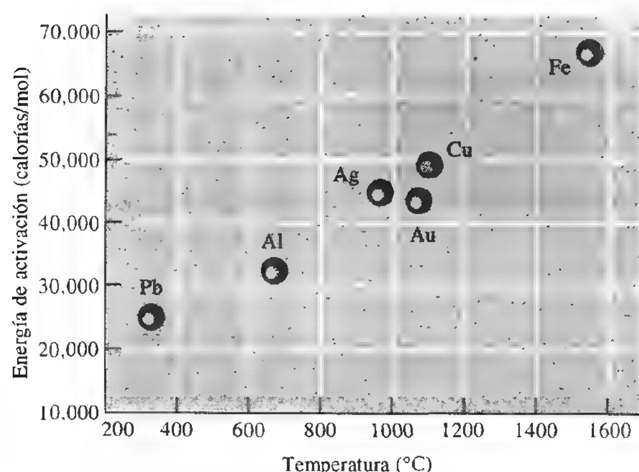


FIGURA 5-11 La energía de activación para la autodifusión es mayor conforme aumenta el punto de fusión del metal.

te deberá abrirse paso entre los iones adyacentes, pasar por una región de carga opuesta y moverse una distancia relativamente larga (figura 5-12). En consecuencia, las energías de activación son mayores y las velocidades de difusión menores para materiales iónicos que para los metales.

También encontramos que, debido a su menor tamaño, los cationes (con carga positiva) a menudo tienen coeficientes de difusión más altos que los aniones (con carga negativa). En el cloruro de sodio, por ejemplo, la energía de activación para la difusión de los iones de cloro es de aproximadamente el doble que la correspondiente a la difusión de los iones sodio.

La difusión de los iones también significa una transferencia de cargas eléctricas; de hecho, la conductividad eléctrica de los materiales cerámicos de enlace iónico está relacionada con la temperatura a través de una ecuación de Arrhenius. Conforme la temperatura se incrementa, los iones se difunden con mayor rapidez, la carga eléctrica se transfiere más rápido y la conductividad eléctrica aumenta.

En los polímeros nos encontramos con la difusión de átomos o de pequeñas moléculas entre largas cadenas poliméricas. Por ejemplo, generalmente se usan películas de polímeros como material de empaque para almacenar alimentos. Si se difunde el aire a través de la película, los alimentos se deterioran. Si el aire se difunde a través de la cámara de hule de una llanta de automóvil, ésta perderá su presión. La difusión de algunas moléculas en un polímero podría causar problemas de hinchazón. Por otra parte, se requiere la difusión para permitir que los tintes se introduzcan de manera uniforme en muchos de los tejidos sintéticos de polímeros. La difusión selectiva a través de membranas de polímeros se utiliza para obtener la desalinización del agua: en tanto que las moléculas de agua pasarán a través de la membrana, los iones de la sal quedarán atrapados.

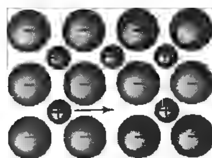


FIGURA 5-12 Difusión en compuestos de enlace iónicos. Los aniones solamente pueden ocupar otros sitios de anión.

TABLA 5-2 Efecto del tipo de difusión para el torio en tungsteno y para la autodifusión en la plata

	Coeficiente de difusión	
Tipo de difusión	Torio en tungsteno	Plata en plata
En superficie	0.47 exp (–66,400/RT)	0.068 exp (–8,900/RT)
En borde de grano	0.74 exp (–90,000/RT)	0.24 exp (–22,750/RT)
En volumen	1.00 exp (–120,000/RT)	0.99 exp (–45,700/RT)

En cada uno de estos ejemplos, los átomos, iones o moléculas en difusión penetran entre las cadenas de polímeros en vez de moverse de un sitio a otro dentro de la estructura de la cadena. La difusión será más rápida a través de esta estructura mientras más pequeño sea el elemento en difusión o si entre cadenas hay grandes huecos. La difusión a través de polímeros cristalinos, por ejemplo, es más lenta que a través de los amorfos, ya que estos últimos no tienen orden de largo alcance y en consecuencia tienen menor densidad.

Tipos de difusión En la **difusión volumétrica**, los átomos se mueven a través del cristal de un sitio de red, o de un sitio intersticial, a otro. Debido a la presencia de los átomos adyacentes, la energía de activación es grande y la velocidad de difusión relativamente lenta.

Sin embargo, los átomos también se pueden difundir a lo largo de fronteras o bordes, interfaces y superficies del material. Los átomos se difunden fácilmente mediante **difusión en los bordes de grano** ya que en éstos la compactación atómica no es buena. Debido a que los átomos pueden pasar con mayor facilidad a través del borde de grano mal organizado, la energía de activación es baja (tabla 5-2). La **difusión en superficies** es aún más fácil, porque en las superficies existen incluso menos restricciones para los átomos a difundir.

Tiempo La difusión requiere tiempo; las unidades para el flujo son átomos/cm^2 · s. Si un gran número de átomos debe difundir para producir una estructura uniforme, pudieran requerirse extensos periodos, incluso a temperaturas altas. Puede reducirse el tiempo para los tratamientos térmicos mediante temperaturas más altas o haciendo que las **distancias de difusión** (relacionadas con Δx) sean lo más pequeñas posible.

Encontramos que si evitamos la difusión obtendremos algunas estructuras y propiedades bastante notables. Los aceros rápidamente enfriados desde altas temperaturas, a fin de evitar la difusión, forman estructuras fuera de equilibrio que son la base de tratamientos térmicos sofisticados.

EJEMPLO 5-5

Considere un par de difusión establecido entre el tungsteno puro y una aleación de tungsteno con 1% atómico de torio. Después de varios minutos de exposición a 2000°C, se establece una zona de transición con 0.01 cm de espesor. ¿Cuál es el flujo de los átomos de torio en ese momento, si la difusión se debe a (a) difusión volumétrica, (b) difusión por bordes de grano y (c) difusión en superficies? (tabla 5-2).

SOLUCIÓN

El parámetro de red del tungsteno CC es de aproximadamente 3.165 Å. Por lo que el número de átomos de tungsteno/cm^3 es:

$$\frac{\text{átomos de W}}{\text{cm}^3} = \frac{2 \text{ átomos/celda}}{(3.165 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3\text{/celda}} = 6.3 \times 10^{22}$$

En la aleación de tungsteno con 1% at de torio el número de átomos de torio es:

$$c_{Th} = (0.01)(6.3 \times 10^{22}) = 6.3 \times 10^{20} \text{ átomos Th/cm}^3$$

En el tungsteno puro, el número de átomos de torio es cero. Por lo que el gradiente de concentración es:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0 - 6.3 \times 10^{20}}{0.01 \text{ cm}} = -6.3 \times 10^{22} \text{ átomos de Th/cm}^3 \cdot \text{cm}$$

1. Difusión volumétrica:

$$D = 1.0 \exp\left(\frac{-120{,}000}{(1.987)(2273)}\right) = 2.89 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{/s}$$

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} = -(2.89 \times 10^{-12})(-6.3 \times 10^{22})$$

$$= 18.2 \times 10^{10} \text{ átomos de Th/cm}^2 \cdot \text{s}$$

2. Difusión en bordes de grano:

$$D = 0.74 \exp\left(\frac{-90{,}000}{(1.987)(2273)}\right) = 1.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{/s}$$

$$J = -(1.64 \times 10^{-9})(-6.3 \times 10^{22}) = 10.3 \times 10^{13} \text{ átomos de Th/cm}^2 \cdot \text{s}$$

3. Difusión en superficies:

$$D = 0.47 \exp\left(\frac{-66{,}400}{(1.987)(2273)}\right) = 1.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{/s}$$

$$J = (1.94 \times 10^{-7})(-6.3 \times 10^{22}) = 12.2 \times 10^{15} \text{ átomos de Th/cm}^2 \cdot \text{s}$$

5-6 Perfil de composición (segunda ley de Fick)

La **segunda ley de Fick**, que describe el estado dinámico de la difusión de los átomos, es la ecuación diferencial $dc/dt = D(d^2c/dx^2)$, cuya solución depende de las condiciones a la frontera para una situación en particular. Una solución de esta ecuación es:

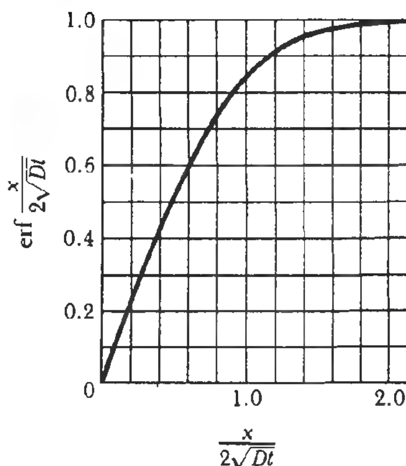
$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{5-5}$$

donde c_s es la concentración constante de los átomos a difundir en la superficie del material, c_0 es la concentración inicial en el material de los átomos a difundir y c_x es la concentración del átomo en difusión en una posición x por debajo de la superficie después de un tiempo t. Estas concentraciones se ilustran en la figura 5-13. A la función erf se le conoce como la función error y se puede evaluar a partir de la tabla 5-3.

La solución a la segunda ley de Fick nos permite calcular la concentración de una de las especies en difusión cerca de la superficie del material en función del tiempo y la distancia, siempre y cuando el coeficiente de difusión D permanezca constante y las concentraciones del átomo en difusión en la superficie c_s y dentro del material c_0 se mantengan sin modificación. La segunda ley de Fick también puede ayudarnos a diseñar una diversidad de técnicas de procesamiento de materiales, incluyendo el tratamiento térmico del acero descrito en el ejemplo 5-6.

TABLA 5-3 Función error correspondiente a la segunda ley de Fick

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\ \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7970
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953



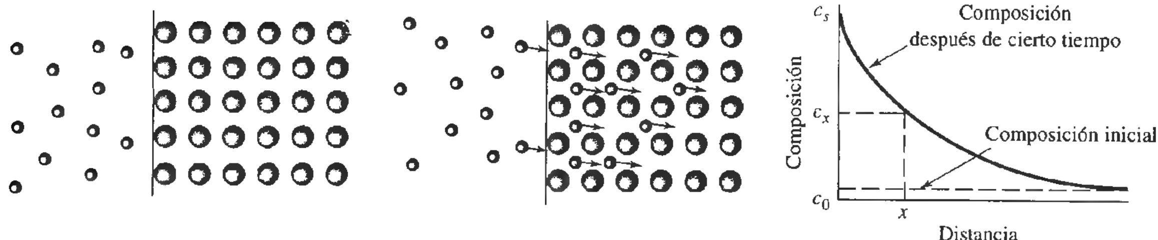


FIGURA 5-13 Difusión de átomos en la superficie de un material, ilustrando el uso de la segunda ley de Fick.

EJEMPLO 5-6 Diseño de un tratamiento de carburización

La superficie de un acero que contiene 0.1% de carbono debe endurecerse por carburización. En la carburización, el acero se coloca en una atmósfera que le proporcionará 1.2% de C en la superficie a temperatura elevada. El carbón se difunde desde la superficie hacia el interior del acero. Para conseguir propiedades óptimas, el acero debe contener 0.45% de C a una profundidad de 0.2 cm por debajo de la superficie. Diseñe el tratamiento térmico de carburización para producir estas propiedades. Suponga que la temperatura es lo suficientemente alta (por lo menos 900°C) de manera que el hierro tenga una estructura CCC.

SOLUCIÓN

Sabemos que $c_s = 1.2\%$ C, $c_0 = 0.1\%$ C, $c_x = 0.45\%$ C y $x = 0.2$ cm. Partiendo de la segunda ley de Fick:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \frac{1.2 - 0.45}{1.2 - 0.1} = 0.68 = \text{erf}\left(\frac{0.2}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}\left(\frac{0.1}{\sqrt{Dt}}\right)$$

De la tabla 5-3, encontramos que:

$$\frac{0.1}{\sqrt{Dt}} = 0.71 \quad \text{de} \quad Dt = \left(\frac{0.1}{0.71}\right)^2 = 0.0198$$

Cualquier combinación de D y t cuyo producto sea 0.0198 funcionará. En el caso de difusión de carbono en hierro CCC, el coeficiente de difusión está relacionado con la temperatura según:

$$D = 0.23 \exp\left(\frac{-32{,}900}{1.987T}\right) = 0.23 \exp\left(\frac{-16{,}558}{T}\right)$$

Por tanto, la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico están relacionados mediante:

$$t = \frac{0.0198}{D} = \frac{0.0198}{0.23 \exp(-16{,}558/T)} = \frac{0.0861}{\exp(-16{,}558/T)}$$

Algunas combinaciones típicas de temperatura y tiempo son:

Si T = 900°C = 1173 K, entonces t = 116,174 s = 32.3 h
Si T = 1000°C = 1273 K, entonces t = 36,360 s = 10.7 h
Si T = 1100°C = 1373 K, entonces t = 14,880 s = 4.13 h
Si T = 1200°C = 1473 K, entonces t = 6,560 s = 1.82 h

La combinación exacta de tiempo y temperatura dependerá de la temperatura máxima que pueda alcanzar el horno de tratamiento térmico, la velocidad a la cual deben producirse los componentes, y la relación costo-beneficio entre las temperaturas altas en comparación con tiempos más largos.

■

El ejemplo 5-6 muestra que una de las consecuencias de la segunda ley de Fick es que se puede obtener el mismo perfil de concentración mediante condiciones distintas, siempre y cuando el término Dt sea constante. Esto nos permite determinar el efecto que tiene la temperatura sobre el tiempo requerido para que se lleve a cabo un tratamiento térmico en particular.

EJEMPLO 5-7 Diseño de un tratamiento térmico más económico

Encontramos que se necesitan 10 horas a 900°C para carburizar con éxito un lote de 500 engranes de acero, en estas circunstancias el hierro tiene una estructura CCC. Se sabe que operar el horno de carburización a 900°C cuesta $1000 por hora. ¿Es económico incrementar la temperatura de carburización a 1000°C?

SOLUCIÓN

Las temperaturas de interés son 900°C = 1173 K y 1000°C = 1273 K. Para la difusión del carbono en hierro CCC, la energía de activación es 32,900 cal/mol. Para conseguir el mismo tratamiento de carburización a 1000°C que el que se consigue a 900°C:

$$D_{1273}t_{1273} = D_{1173}t_{1173}$$

$$t_{1273} = \frac{D_{1173}t_{1173}}{D_{1273}} = \frac{(10\text{ h}) \exp[-32{,}900/(1.987)(1173)]}{\exp[-32{,}900/(1.987)(1273)]}$$

$$t_{1273} = \frac{(10) \exp(-14.11562)}{\exp(-13.00677)} = (10) \exp(-1.10885) = (10)\ (0.3299)$$

$$t_{1273} = 3.299\text{ h}$$

A 900°C, el costo por pieza es ($1000/h)(10 h)/500 partes = $20 por pieza.
A 1000°C, el costo por componente es ($1500/h)(3.299 h)/500 componentes = $9.90 por pieza.

Tomando en consideración sólo el costo de operación del horno, el incrementar la temperatura reduce el costo de tratamiento térmico de los engranes y aumenta la velocidad de producción.

■

La ecuación 5-5 exige que exista una composición constante c^0 en la interfase; esto es cierto en un proceso como la carburización del acero (ejemplo 5-6), en el cual continuamente se suministra carbono a la superficie del metal. En muchos casos, sin embargo, la concentración en la superficie cambia gradualmente durante el proceso. En estos casos, ocurre la **interdifusión** de los átomos, según se observa en la figura 5-2 y la ecuación 5-5 ya no es válida.

Algunas veces la interdifusión puede causar dificultades. Por ejemplo, cuando se une el aluminio al oro a una temperatura elevada, los átomos de aluminio se difunden más aprisa en el oro que los de oro en el aluminio. En consecuencia, finalmente habrá más átomos totales en el lado del oro que en el lado del aluminio. Esto hace que la posición física de la interfase original se desplace hacia el lado del aluminio. Cualquier materia extraña originalmente atrapada en la interfase también se deplazará con ésta. Este movimiento, debido a las velocidades de difusión distintas, se conoce como **efecto Kirkendall**.

En algunos casos, como resultado del efecto Kirkendall se formarán poros en la interfase. En circuitos integrados de pequeñas dimensiones, el alambre de oro es soldado al aluminio para obtener una terminal externa del circuito. Durante la operación del circuito, pueden formarse poros al irse uniendo las vacancias involucradas en el proceso de difusión; conforme estos poros crecen, la conexión Au-Al se va debilitando y finalmente puede fallar. Como el área alrededor de la conexión cambia de color, esta falla prematura se conoce como **plaga púrpura**. Una técnica para evitar este problema es exponiendo la junta soldada al hidrógeno, el cual se disuelve en el aluminio, llena las vacancias e impide la autodifusión de los átomos de aluminio en el oro y que se fragilice la soldadura.

5-7 Difusión y el procesamiento de los materiales

Los procesos a base de difusión son muy importantes cuando se utilizan o procesan materiales a temperaturas elevadas (en capítulos posteriores se analizarán muchos ejemplos de importancia). En esta sección se verán tres casos en los cuales la difusión es importante.

Crecimiento de grano Un material compuesto por gran número de granos tiene muchos bordes de grano, que representan áreas de alta energía, debido a una ineficiente compactación de los átomos. Si se reduce el área total de bordes de grano mediante el crecimiento de los mismos, se tendrá en el material una energía general inferior.

El **crecimiento de los granos** implica el desplazamiento de los bordes de grano, permitiendo que algunos granos crezcan a costa de otros. En este caso los átomos se difunden a través de los bordes de grano (figura 5-14) y, en consecuencia, el crecimiento de los granos está relacionado con la energía de activación necesaria para que un átomo salte a través del borde de grano. Altas temperaturas o bajas energías de activación incrementarán el tamaño de los granos. Muchos tratamientos térmicos de los metales, que implican mantener el metal a una temperatura alta, deben controlarse cuidadosamente, a fin de evitar un crecimiento excesivo de los granos.

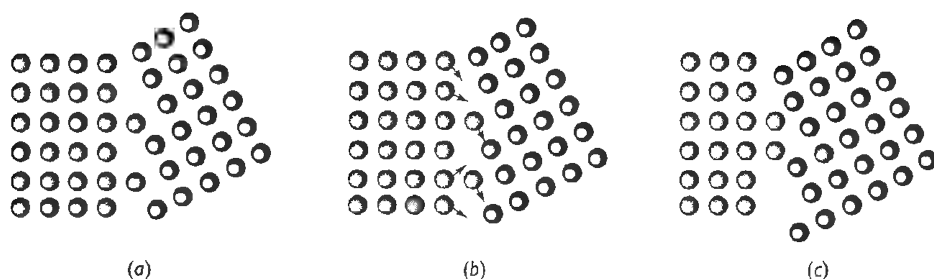


FIGURA 5-14 El crecimiento de grano ocurrirá cuando los átomos se difundan a través del borde de grano de un grano a otro.

Soldadura por difusión La **soldadura por difusión**, método utilizado para unir materiales, se efectúa en tres pasos (figura 5-15). El primero se realiza mediante presión, deformándolas, obligando a las dos superficies a unirse, fragmentando impurezas, y produciendo una gran área de contacto átomo-átomo. Mientras las superficies se mantienen en compresión y a temperatura elevada, los átomos se difunden a lo largo de los bordes de grano hacia las vacancias restantes; los átomos se concentran y se reduce el tamaño de las vacancias en la interfase. Dado que la difusión en los bordes de grano sucede rápidamente, el segundo paso se da en corto tiempo. Finalmente, el crecimiento de grano aleja los huecos remanentes de las fronteras de grano. Para el tercer paso, es decir para la eliminación completa de los huecos, deberá ocurrir la difusión volumétrica, misma que es relativamente lenta.

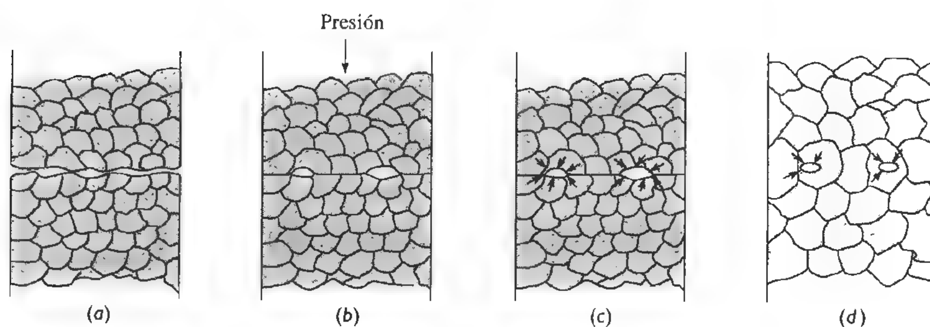


FIGURA 5-15 Pasos en la soldadura por difusión: (a) inicialmente el área de contacto es pequeña; (b) la aplicación de presión deforma la superficie, incrementando el área de unión;. (c) la difusión por bordes de grano da como resultado la contracción de los huecos y (d) la eliminación final de los huecos requiere de la difusión volumétrica.

A menudo el proceso de soldadura por difusión es utilizado para unir metales reactivos como el titanio, para unir metales y materiales distintos y para unir cerámicos.

Sinterización Un cierto número de materiales se manufacturan en formas útiles mediante un proceso que requiere la consolidación de pequeñas partículas en una masa sólida. La **sinterización** es un tratamiento a alta temperatura, que hace que las partículas se unan y de manera gradual se reduzca el volumen del espacio de los poros entre las mismas. La sinterización es un paso frecuente en la fabricación de componentes cerámicos, así como en la producción de componentes metálicos mediante la **metalurgia de polvos**. Una diversidad de materiales compuestos se producen utilizando esta misma técnica.

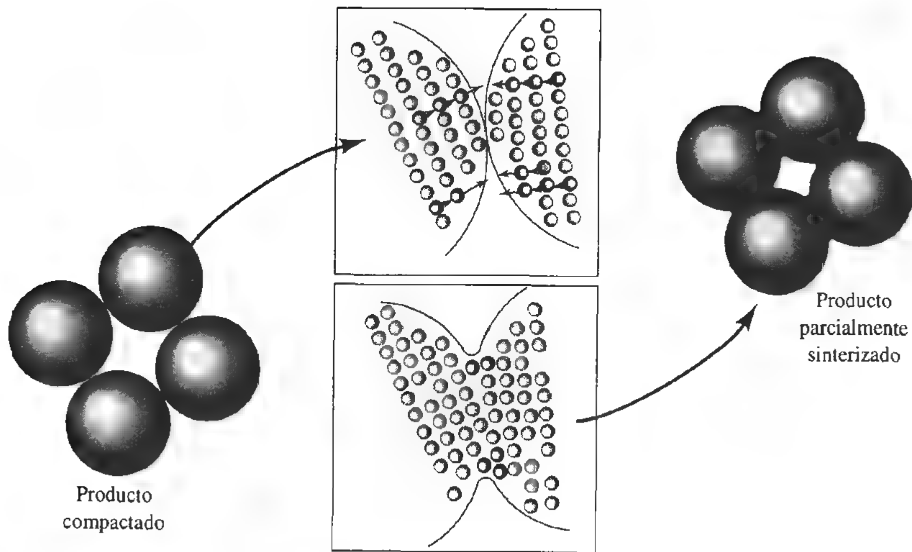


FIGURA 5-16 Procesos de difusión durante el sinterizado y la metalurgia de polvos. Los átomos se difunden hacia los puntos de contacto, creando puentes y reduciendo el tamaño de los poros.

Cuando polvo de un material se compacta para obtener una preforma, las partículas de polvo entran en contacto en muchos puntos aunque con una cantidad significativa de poros entre ellas. A fin de reducir la energía superficial existente en las partículas, los átomos se difunden hacia los puntos de contacto, permitiendo que las partículas queden unidas y finalmente haciendo que los poros se contraigan. Si el sinterizado se efectúa durante un tiempo prolongado, pueden eliminarse los poros y el material se hace denso (figura 5-16). La velocidad de la sinterización depende de la temperatura, de la energía de activación y del coeficiente de difusión para la difusión, así como del tamaño original de las partículas.

RESUMEN

Los átomos se mueven mediante mecanismos de difusión a través de un material sólido, particularmente a temperaturas elevadas y estando presente un gradiente de concentración. Algunas relaciones clave que implican difusión son las siguientes:

- Dos mecanismos de importancia para el movimiento de los átomos son la difusión por vacancias y la difusión intersticial. Los átomos sustitucionales se mueven en la red gracias al mecanismo de difusión por vacancias.
- La velocidad de difusión se rige por la relación de Arrhenius, esto es, la difusión aumenta de manera exponencial al incrementarse la temperatura. La difusión es importante a temperaturas superiores a 0.4 veces la temperatura de fusión del material (en grados Kelvin).
- La energía de activación Q representa la facilidad con la cual los átomos se difunden, ocurriendo una difusión rápida si la energía de activación es reducida. Se tiene una baja energía de activación y una rápida velocidad de difusión en el caso de (1) difusión intersticial en comparación con la difusión por vacancias, (2) estructuras cristalinas con bajo factor de empaquetamiento, (3) materiales de baja temperatura de fusión o con enlaces atómicos débiles, y (4) difusión a lo largo de bordes o superficies de grano.
- El flujo total de átomos, aumenta cuando se incrementan el gradiente de concentración y el coeficiente de difusión.

- Para un sistema particular, la cantidad de difusión está relacionada con el valor de la expresión Dt, la cual nos permite determinar el efecto de la temperatura en el tiempo requerido para un proceso controlado por difusión.

La difusión atómica es de importancia primordial para muchas de las técnicas de procesamiento de materiales, como la sinterización, la metalurgia de polvos y la soldadura por difusión. Adicionalmente, muchos de los tratamientos térmicos y de los mecanismos de endurecimiento utilizados para controlar la estructura y las propiedades de los materiales son procesos controlados por difusión. La estabilidad estructural y las propiedades de los materiales durante su uso a altas temperaturas dependen de la difusión. Finalmente, se producen muchos materiales importantes al evitar de manera deliberada la difusión, formando así estructuras fuera del equilibrio. Los capítulos siguientes describen muchos ejemplos en los cuales la difusión juega un papel significativo.

GLOSARIO

Autodifusión Movimiento aleatorio de los átomos dentro de un material puro, esto es, incluso cuando no exista un gradiente de concentración.

Coeficiente de difusión Coeficiente dependiente de la temperatura, relacionado con la rapidez a la cual se difunden los átomos. El coeficiente de difusión depende de la temperatura y de la energía de activación.

Crecimiento de los granos Movimiento de los bordes de grano mediante la difusión, a fin de reducir el área superficial de bordes de grano. Como resultado, los granos pequeños se encogen y desaparecen, y los restantes se hacen más grandes.

Difusión Movimiento de los átomos dentro de un material.

Difusión en borde de grano Movimiento de los átomos a lo largo de los bordes de grano. Es más rápida que la difusión volumétrica, ya que los átomos están menos compactos en los bordes de grano.

Difusión en superficies Movimiento de los átomos a lo largo de superficies, como grietas o superficie de partículas.

Difusión intersticial Movimiento de átomos pequeños, de una posición intersticial a otra, dentro de la estructura cristalina.

Difusión por vacancias Movimiento de los átomos cuando un átomo deja una posición normal en la red, para llenar una vacancia en el cristal. Esto crea una vacancia y el proceso continúa.

Difusión volumétrica Movimiento de los átomos en el interior de los granos.

Difusividad Otro término para el coeficiente de difusión.

Distancia de difusión Distancia máxima o deseada que deberán recorrer los átomos; a menudo, distancia existente entre los puntos de concentraciones máxima y mínima del átomo en difusión.

Efecto Kirkendall Movimiento físico de una interfase, debido a distintas velocidades de difusión de los átomos dentro del material.

Energía de activación Energía requerida para que ocurra una reacción en particular. En la difusión, la energía de activación está relacionada con la energía requerida para mover un átomo de un sitio a otro en la red.

Flujo Número de átomos que pasan a través de un plano de área unitaria por unidad de tiempo. Esto se relaciona con la rapidez a la cual se transporta masa por difusión dentro de un sólido.

Gradiente de concentración Razón de cambio de la composición en función de la distancia. en un material no uniforme, expresado en átomos/cm^3 · cm o % de átomos/cm.

Interdifusión Movimiento de átomos distintos en direcciones opuestas. La interdifusión pudiera finalmente llegar a producir una concentración de equilibrio de átomos dentro del material.

Metalurgia de polvos Método para la producción de componentes metálicos; los polvos metálicos se compactan en un molde, mismo que a continuación es calentado para permitir que la difusión y el sinterizado una los polvos, formando una masa sólida.

Plaga púrpura Formación de huecos en soldaduras de oro y aluminio debido a las distintas velocidades de difusión de ambos átomos; finalmente puede ocurrir la falla de la soldadura.

Primera ley de Fick Ecuación que relaciona el flujo de átomos por difusión con el coeficiente de difusión y con el gradiente de concentración.

Segunda ley de Fick Ecuación diferencial parcial que describe la rapidez a la cual se redistribuyen los átomos en un material por difusión.

Sinterización Tratamiento a temperatura elevada, que se utiliza para unir partículas pequeñas. La difusión de los átomos hacia los puntos de contacto genera puentes entre partículas. Una difusión adicional finalmente llenará los huecos restantes.

Soldadura por difusión Técnica de unión en la cual se juntan a presión dos superficies a temperatura y presión elevadas. La difusión de los átomos en la interfase llena los huecos y produce una fuerte unión.

PROBLEMAS

5-1 Se ha encontrado que los átomos se mueven de una posición a otra en la red a una velocidad de 5×10^5 saltos por segundo a 400°C, cuando su energía de activación para el movimiento es de 30,000 cal/mol. Calcule la velocidad de saltos a 750°C.

5-2 El número de vacancias en un material está relacionado con la temperatura mediante una ecuación de Arrhenius. Si a 600°C la fracción de puntos de red que son vacancias es de 8×10^{-5}, determine la fracción de puntos de red a 1000°C.

5-3 El coeficiente de difusión del Cr en el Cr_2O_3 es 6×10^{-15} cm^2/s a 727°C, y de 1×10^{-9} cm^2/s a 1400°C. Calcule

(a) la energía de activación y

(b) la constante D_0.

5-4 El coeficiente de difusión para el O en el Cr_2O_3 es de 4×10^{-15} cm^2/s a 1150°C, y de 6×10^{-11} cm^2/s a 1715°C. Calcule

(a) la energía de activación y

(b) la constante D_0.

5-5 Una oblea de silicio de 0.2 mm de espesor es tratada de manera que se produzca un gradiente de concentración uniforme de antimonio. Una de las superficies contiene 1 átomo de Sb por cada 10^8 átomos de Si y la otra superficie contiene 500 átomos de Sb por cada 10^8 átomos de Si. El parámetro de red del Si aparece en el Apéndice A. Calcule el gradiente de concentración en

(a) porcentaje atómico de Sb por centímetro, y

(b) átomos de Sb/cm^3 · cm.

5-6 Cuando una aleación Cu-Zn solidifica, una parte de la estructura contiene 25 por ciento atómico de zinc y otra porción a 0.025 mm de distancia contiene 20 por ciento atómico de zinc. El parámetro de red para la aleación CCC es aproximadamente 3.63×10^{-8} cm. Determine el gradiente de concentración en

(a) porcentaje atómico Zn por cm,

(b) porcentaje en peso Zn por cm, y

(c) átomos de Zn/cm^3 · cm.

5-7 Se utiliza una hoja de hierro CC de 0.001 in para separar un gas con alto contenido de hidrógeno de un gas con bajo contenido de hidrógeno a 650°C. De un lado de la hoja están en equilibrio 5×10^8 átomos de H/cm^3 y en el otro lado están 2×10^3 átomos de H/cm^3. Determine

(a) el gradiente de concentración del hidrógeno y

(**b**) el flujo de hidrógeno a través de la hoja.

5-8 Una hoja de 1 mm de hierro CCC se utiliza para retener nitrógeno en un intercambiador de calor a 1200°C. La concentración de N en una de las superficies es 0.04% at y la concentración en la segunda superficie es 0.005% at. Determine el flujo de nitrógeno a través de la hoja en átomos de $N/cm^2 \cdot s$.

5-9 Un contenedor esférico de 4 cm de diámetro y 0.5 mm de espesor, hecho de hierro CC contiene nitrógeno a 700°C. La concentración en la superficie interna es 0.05% at. de N y en la externa es 0.002% at de N. Calcule el número de gramos de nitrógeno que pierde el contenedor por hora.

5-10 Debe fabricarse una estructura de hierro CC de manera que a 400°C no permita que se pierdan más de 50 gramos de hidrógeno por año cada centímetro cuadrado de hierro. Si la concentración del hidrógeno en una de las superficies es 0.05 átomos de H por celda unitaria y en la otra superficie es de 0.001 átomos de H por celda unitaria, determine el espesor mínimo del hierro.

5-11 Determine la temperatura máxima permisible que produzca un flujo de menos de 2000 átomos de $H/cm^2 \cdot s$ a través de una hoja de hierro CC, cuando el gradiente de concentración es de -5×10^{16} átomos/$cm^3 \cdot cm$.

5-12 La conductividad eléctrica del Mn_3O_4 es 8×10^{-18} $ohms^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 140°C y de 1×10^{-7} $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 400°C. Determine la energía de activación que controla la dependencia de la temperatura hacia la conductividad. Explique el proceso mediante el cual la temperatura controla la conductividad.

5-13 Compare la rapidez de difusión del oxígeno con la del aluminio en Al_2O_3 a 1500°C. Explique la diferencia.

5-14 Compare los coeficientes de difusión del carbono en hierro CC y CCC a la temperatura de transformación alotrópica de 912°C, y explique la diferencia.

5-15 Compare los coeficientes de difusión para el hidrógeno y el nitrógeno en hierro CCC a 1000°C, y explique la diferencia.

5-16 Explique por qué un globo de polímero, lleno con helio se desinflará con el transcurso del tiempo.

5-17 Se realiza un proceso de carburización en un acero con 0.10% de C introduciendo 1.0% C en la superficie a 980°C, temperatura a la cual el hierro es CCC. Calcule el contenido de carbono a 0.01 cm, 0.05 cm y 0.10 cm por debajo de la superficie después de haber transcurrido una hora.

5-18 El hierro de un contenido de 0.05% de C se calienta hasta 912°C en una atmósfera que produce 1.20% de C en la superficie y así se mantiene durante 24 horas. Calcule el contenido de carbono a 0.05 cm por debajo de la superficie si

(**a**) el hierro es CC y

(**b**) el hierro es CCC.

Explique la diferencia.

5-19 ¿Qué temperatura se requiere para obtener en dos horas una concentración de 0.50% de C a una distancia de 0.5 mm por debajo de la superficie de un acero que tiene 0.20% de C, cuando en la superficie hay 1.10% de C? Suponga que el hierro es CCC.

5-20 Un acero con 0.15% de C debe carburizarse a 1100°C, alcanzando 0.35% de C a una distancia de 1 mm por debajo de la superficie. Si se mantiene la composición superficial de 0.90% de C, ¿qué tiempo se requerirá?

5-21 Un acero con 0.02% de C debe carburizarse a 1200°C en un lapso de 4 horas. Se requiere una concentración de 0.45 % de Ca 0.6mm por debajo de la superficie. Calcule el contenido de cabono requerido en la superficie del acero.

5-22 Un acero para herramienta con 1.2% de C se mantiene expuesto al oxígeno durante 48 horas a 1150°C. El contenido de carbono en la superficie del acero es cero. ¿A qué profundidad se habrá descarburizado el acero a menos de 0.20% de C?

5-23 Un acero con 0.80% de C debe operar a 950°C en un entorno oxidante, y el contenido de carbono en la superficie del metal es cero. Solamente los 0.02 cm más externos de la pieza de acero pueden quedar por debajo de 0.75% de C. ¿Cuál será la vida máxima de esta pieza en operación?

5-24 Un acero CC, que contiene 0.001% de N, se endurece por nitruración durante 5 horas a 550°C. Si el contenido de nitrógeno en la superficie del acero es 0.08%, determine el contenido de nitrógeno a 0.25 mm de la superficie.

5-25 ¿Qué tiempo se requiere para tratar por nitruración a 625°C un acero con 0.002% de N para obtener 0.12% de N a una distancia de 0.002 in por debajo de la superficie? El contenido de nitrógeno en la superficie es 0.15%.

5-26 Actualmente se puede realizar con éxito un tratamiento térmico de carburización a 1200°C en 1 h. En un esfuerzo para reducir el costo del recubrimiento refractario de horno, se propone reducir la temperatura de carburización a 950°C. ¿Qué tiempo se requerirá para obtener una carburización similar?

5-27 Durante la solidificación de una aleación Cu-Zn, se encuentra que su composición no es uniforme. Calentando la aleación a 600°C durante 3 horas, la difusión del zinc ayuda a que la composición sea más uniforme. ¿Qué temperatura se requerirá, si se desea realizar este tratamiento de homogeneización en 30 minutos?

5-28 Un componente cerámico fabricado de MgO se sinteriza con éxito a 1700°C en 90 minutos. A fin de minimizar esfuerzos térmicos durante el proceso, se planea reducir la temperatura hasta 1500°C. ¿Qué limitará la rapidez con la cual se puede efectuar el sinterizado: la difusión de los iones de magnesio o la de los iones de oxígeno? ¿Qué tiempo se requerirá a 1500°C?

5-29 Una aleación Cu-Zn tiene inicialmente un diámetro de grano de 0.01 mm. La aleación se calienta entonces a diversas temperaturas, permitiendo que ocurra crecimiento de grano. Los tiempos requeridos para que crezcan los granos hasta un diámetro de 0.30 mm son:

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
500	80,000
600	3,000
700	120
800	10
850	3

Determine la energía de activación para el crecimiento de grano. ¿Tiene esto alguna relación con la difusión del zinc en el cobre? (*Sugerencia*: Recuerde que la rapidez es el recíproco del tiempo.)

5-30 Una hoja de oro se une por difusión a una hoja de plata en 1 h a 700°C. A 500°C se requieren 440 h para obtener el mismo grado de unión, y a 300°C la unión requiere 1530 años. ¿Cuál es la energía de activación del proceso de unión por difusión? ¿Qué controla la rapidez del proceso, la difusión del oro o la de la plata? (*Sugerencia*: Note que la rapidez es el recíproco del tiempo.)



Problemas de diseño

5-31 Diseñe un depósito esférico, con un espesor de pared de 2 cm, que nos asegure que no se perderán más de 50 kg de hidrógeno por año. El depósito, que tiene que operar a 500°C, se puede fabricar de níquel, aluminio, cobre y hierro. A continuación se lista el coeficiente de difusión del hidrógeno y el costo por libra de cada uno de los materiales disponibles:

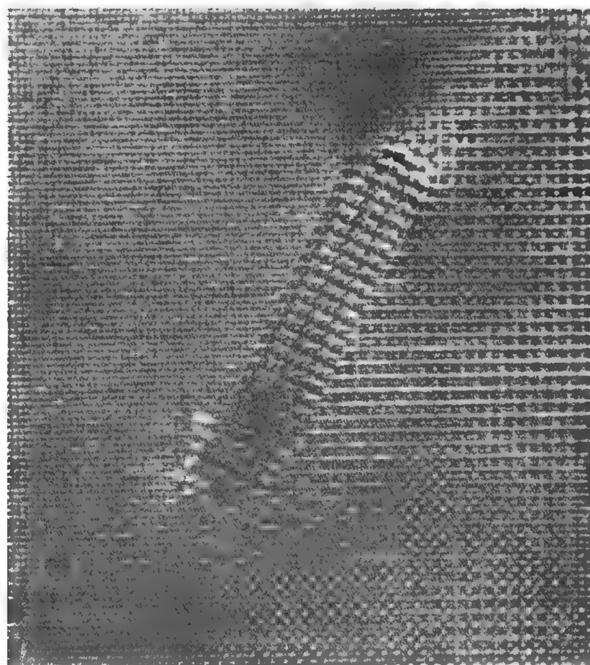
	Datos de difusión		
Material	D_0 (cm²/s)	Q cal/mol	Costo ($/libra)
Níquel	0.0055	8,900	4.10
Aluminio	0.16	10,340	0.60
Cobre	0.011	9,380	1.10
Hierro	(Vease la tabla 5-1)		0.15

5-32 Un engrane de acero, que inicialmente contiene 0.10% de C, debe carburizarse de manera que el contenido de carbono, a una profundidad de 0.05 in sea de 0.50% de C. Se puede generar un gas carburizante en la superficie que contenga desde 0.95% de C hasta 1.15% de C. Diseñe un tratamiento térmico de carburización apropiado.

5-33 Cuando una válvula hecha por fundición que contiene cobre y níquel se solidifica bajo condiciones fuera de equilibrio, se encuentra que la composición de la aleación varía sustancialmente a lo largo de una distancia de 0.005 cm. Por lo general, se puede eliminar esta diferencia de concentración calentando la aleación durante 8 horas a 1200°C; sin embargo, algunas veces este tratamiento hace que la aleación empiece a fundirse, destruyendo la pieza. Diseñe un tratamiento térmico que permita eliminar la heterogeneidad en la concentración sin riesgo de fusión. Suponga que el costo por hora de operación del horno se duplica con cada 100°C de incremento en temperatura.

En estos capítulos se examinarán varios métodos usados para controlar la estructura y las propiedades mecánicas de los materiales. Tres de estos procesos–endurecimiento por tamaño de grano, endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por deformación–se basan en introducir y controlar imperfecciones de red, que fueron analizadas en el capítulo 4.

También se obtiene un endurecimiento creando materiales con varias fases, donde cada fase tiene una composición o una estructura cristalina diferente. La interfase entre fases causa el endurecimiento, al interferir con el movimiento de las dislocaciones durante la deformación. El endurecimiento por dispersión, el endurecimiento por envejecimiento y una diversidad de transformaciones de fase, que a menudo se basan en transformaciones alotrópicas, permiten controlar tamaño, forma y distribución de las fases dentro del material. Los procesos de manufactura de los materiales, como el procesamiento por solidificación, el procesamiento por deformación, y el tratamiento térmico, son fundamentales para controlar la microestructura y las propiedades.



Se muestra un precipitado de Al_2MgCu en la interfaz de una matriz de aluminio (izquierda superior) y una fase Al_3Li (inferior derecha). Los átomos individuales de cada fase se han hecho visibles mediante la microscopía de resolución atómica. (*Cortesía de V. Radmilovic y G. J. Shiflet, Universidad de Virginia.*)

Antes de analizar los mecanismos de endurecimiento, se examinarán primero brevemente las pruebas o ensayos mecánicos de los materiales, a fin de comprender sus resultados, que representan las propiedades mecánicas de los materiales.

PARTE II

Control de la microestructura y las propiedades mecánicas de los materiales

CAPÍTULO 6
Ensayos y propiedades mecánicas

CAPÍTULO 7
Endurecimiento por deformación
y recocido

CAPÍTULO 8
Principios de endurecimiento
por solidificación y procesamiento

CAPÍTULO 9
Equilibrio de fases y endurecimiento
por solución sólida

CAPÍTULO 10
Endurecimiento por dispersión durante
la solidificación

CAPÍTULO 11
Edurecimiento por dispersión
mediante transformaciones de fase
y tratamientos térmico

CAPÍTULO 6

Ensayos y propiedades mecánicas

6-1 Introducción

Se selecciona un material al adecuar sus propiedades mecánicas a las condiciones de servicio requeridas para el componente. El primer paso en el proceso de selección requiere que se analice la aplicación, a fin de determinar las características más importantes que el material debe poseer. ¿Deberá ser resistente, rígido o dúctil? ¿Estará sometido a la aplicación de una fuerza cíclica importante o a una fuerza súbita intensa; a un gran esfuerzo y temperatura elevada o a condiciones abrasivas? Una vez conocidas las propiedades requeridas, se puede seleccionar el material apropiado, utilizando la información incluida en los manuales. Se debe, sin embargo. conocer cómo se llega a las propiedades incluidas en los manuales, lo que dichas propiedades significan y tomar en cuenta que las propiedades listadas se han obtenido a partir de ensayos y pruebas ideales que pudieran no ser exactamente aplicables a casos o aplicaciones ingenieriles de la vida real.

En este capítulo se estudiarán varios ensayos que se utilizan para medir la forma en que un material resiste una fuerza aplicada. Los resultados de estas pruebas o ensayos serán las propiedades mecánicas de dicho material.

6-2 Ensayo de tensión: uso del diagrama esfuerzo-deformación

El **ensayo de tensión** mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. Un dispositivo de ensayo aparece en la figura 6-1; una probeta típica tiene un diámetro de 0.505 plg y una longitud calibrada de 2 plg. La probeta se coloca en la máquina de pruebas y se le aplica una fuerza *F*, que se conoce como **carga**. Para medir el alargamiento del material causado por la aplicación de fuerza en la longitud calibrada se utiliza un extensómetro. En la tabla 6-1 se muestra el efecto de la carga en la longitud calibrada de una barra de aleación de aluminio.

Esfuerzo y deformación ingenieriles Para un material dado, los resultados de un solo ensayo son aplicables a todo tamaño y formas de muestras, si se convierte la fuerza en esfuerzo y la distancia entre marcas calibradas en deformación. El **esfuerzo** y la **deformación ingenieriles** se definen mediante las ecuaciones siguientes,

$$\text{Esfuerzo ingenieril} = \sigma = \frac{F}{A_0} \quad (6\text{-}1)$$

$$\text{Deformación ingenieril} = \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (6\text{-}2)$$

donde A_0 es el área original de la sección transversal de la probeta antes de iniciarse el ensayo, l_0 es la distancia original entre marcas calibradas y l es la distancia entre las mismas, después de haberse aplicado la fuerza F. Las conversiones de carga-longitud calibrada a esfuerzo-deformación aparecen en la tabla 6-1. La curva esfuerzo-deformación (figura 6-2) se utiliza para registrar los resultados del ensayo de tensión.

TABLA 6-1 Resultados de un ensayo de tensión de una barra de aleación de aluminio de 0.505 plg de diámetro

Medido		Calculado	
Carga (lb)	Longitud calibrada (plg)	Esfuerzo (psi)	Deformación (plg/plg)
0	2.000	0	0
1000	2.001	5,000	0.0005
3000	2.003	15,000	0.0015
5000	2.005	25,000	0.0025
7000	2.007	35,000	0.0035
7500	2.030	37,500	0.0150
7900	2.080	39,500	0.0400
8000 (carga máxima)	2.120	40,000	0.0600
7950	2.160	39,700	0.0800
7600 (fractura)	2.205	38,000	0.1025

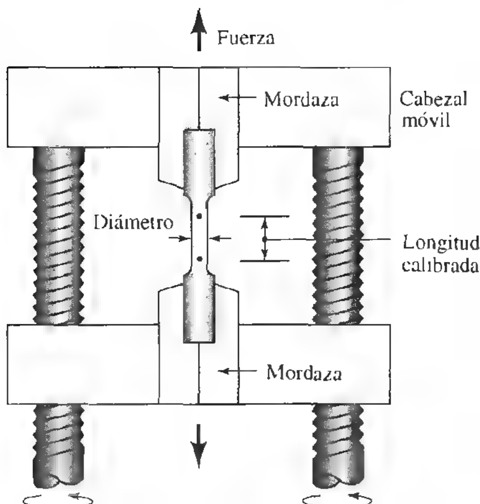


FIGURA 6-1 Mediante un cabezal móvil, en la prueba de tensión se aplica una fuerza unidireccional a una probeta.

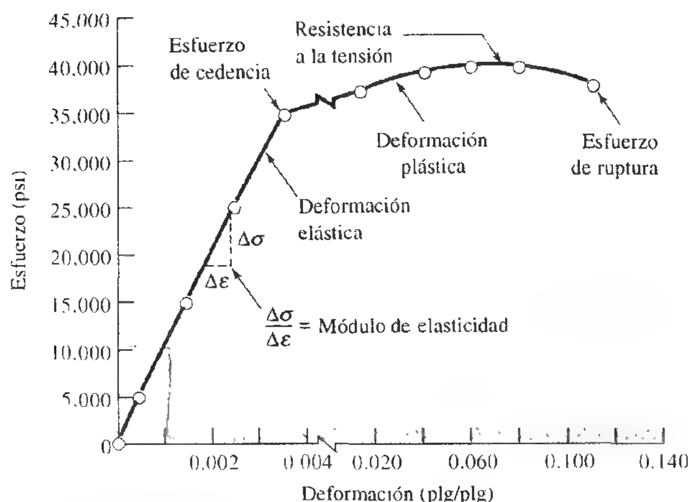


FIGURA 6-2 *Curva esfuerzo-deformación correspondiente a una aleación de aluminio de la tabla 6-1.*

EJEMPLO 6-1

Convierta los datos de carga-longitud calibrada que aparecen en la tabla 6-1 a esfuerzo deformación ingenieriles y grafique la curva esfuerzo-deformación.

SOLUCIÓN

En el caso de una carga de 1000 lb:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{1000 \text{ lb}}{(\pi/4)(0.505 \text{plg})^2} = \frac{1000 \text{ lb}}{0.2 \text{ plg}^2} = 5000 \text{ psi}$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{2.001 \text{ plg} - 2.000 \text{ plg}}{2.000 \text{ plg}} = 0.0005 \text{ plg/plg}$$

Los resultados de cálculos similares para cada una de las cargas restantes se dan en la tabla 6-1 y aparecen en la figura 6-2. ■

Unidades Se utilizan muchas unidades distintas para reportar los resultados de un ensayo de tensión. Las unidades más comunes para el esfuerzo son lb por plg^2 (psi) y el megapascal (MPa). Las unidades de la deformación pueden ser plg/plg, cm/cm y m/m. Los factores de conversión para el esfuerzo se resumen en la tabla 6-2. Dado que la deformación es adimensional, no se requieren factores de conversión para cambiar de sistema de unidades.

TABLA 6-2 Unidades y factores de conversión

1 libra (lb) = 4.448 newtons (N)
1 psi = lb por pulgada cuadrada
1 MPa = megapascal = meganewton por metro cuadrado (MN/m^2)
= newton por milímetro cuadrado (N/mm^2)
1 GPa = 1000 MPa = gigapascal
1 ksi = 1000 psi = 6.895 MPa
1 psi = 0.006895 MPa
1 MPa = 0.145 ksi = 145 psi

EJEMPLO 6-2 **Diseño de una varilla de suspensión**

Una varilla de suspensión debe resistir una fuerza aplicada de 45,000 lb. Para garantizar un factor de seguridad suficiente, el esfuerzo máximo permisible sobre la varilla se limita a 25.000 psi. La varilla debe tener por lo menos 150 plg de largo, pero no debe deformarse elásticamente más de 0.25 plg al aplicar la fuerza. Diseñe la varilla apropiada.

SOLUCIÓN

Se puede utilizar la definición de esfuerzo ingenieril para calcular el área de la sección recta de la varilla que se requiere:

$$A_0 = \frac{F}{\sigma} = \frac{45{,}000}{25{,}000} = 1.8 \text{ plg}^2$$

La varilla se puede producir de diversas formas, siempre y cuando su sección transversal sea de 1.8 plg^2. Para una sección transversal circular, el diámetro mínimo para asegurar que el esfuerzo no sea demasiado grande es:

$$A_0 = \frac{\pi d^2}{4} = 1.8 \text{ plg}^2 \quad \text{o} \quad d = 1.51 \text{ plg}$$

La máxima deformación elástica permisible es de 0.25 plg. De la definición de deformación ingenieril se tiene:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{0.25}{l_0}$$

De la figura 6-2 la deformación esperada para un esfuerzo de 25,000 psi es de 0.0025 plg/plg. Si se utiliza el área de la sección transversal anteriormente determinada, la longitud máxima de la varilla será

$$0.0025 = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{0.25}{l_0} \quad \text{o} \quad l_0 = 100 \text{ plg}$$

Sin embargo, se ha fijado la longitud mínima de la varilla como 150 plg. Para producir una varilla más larga, se debe hacer mayor el área de la sección transversal de la misma. La deformación mínima permitida para la varilla de 150 plg es

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{0.25}{150} = 0.001667 \text{ plg/plg}$$

El esfuerzo, de la figura 6-2, es de aproximadamente 16,670 psi, lo cual es menor al máximo de 25,000 psi. La superficie del área transversal mínima es, por tanto,

$$A_0 = \frac{F}{\sigma} = \frac{45{,}000}{16{,}670} = 2.70 \text{ plg}^2$$

A fin de satisfacer tanto los requisitos de esfuerzo máximo como de elongación mínima, la varilla deberá tener por lo menos 2.7 plg^2 de sección transversal, es decir, un diámetro de 1.85 plg.

■

6-3 Propiedades obtenidas del ensayo de tensión

A partir de un ensayo de tensión se puede obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material.

Esfuerzo de cedencia El **esfuerzo de cedencia*** es el esfuerzo al cual la deformación plástica se hace importante. En los metales, es por lo general el esfuerzo requerido para que las dislocaciones se deslicen. El esfuerzo de cedencia es, por tanto, el esfuerzo que divide los comportamientos elástico y plástico del material. Si se desea diseñar un componente que no se deforme plásticamente, se debe seleccionar un material con un límite elástico elevado, o fabricar el componente de tamaño suficiente para que la fuerza aplicada produzca un esfuerzo que quede por debajo del esfuerzo de cedencia.

En algunos materiales, el esfuerzo al cual el material cambia su comportamiento de elástico a plástico no se detecta fácilmente. En este caso, se determina un **esfuerzo de cedencia convencional** [figura 6-3(a)]. Se traza una línea paralela a la porción inicial de la curva esfuerzo-deformación, pero desplazada a 0.002 plg/plg (0.2%) del origen. El esfuerzo de cedencia convencional de 0.2% es el esfuerzo al cual dicha línea interseca la curva esfuerzo deformación. En la figura 6-3(a), el límite elástico convencional de 0.2% para el hierro fundido gris es de 40,000 psi.

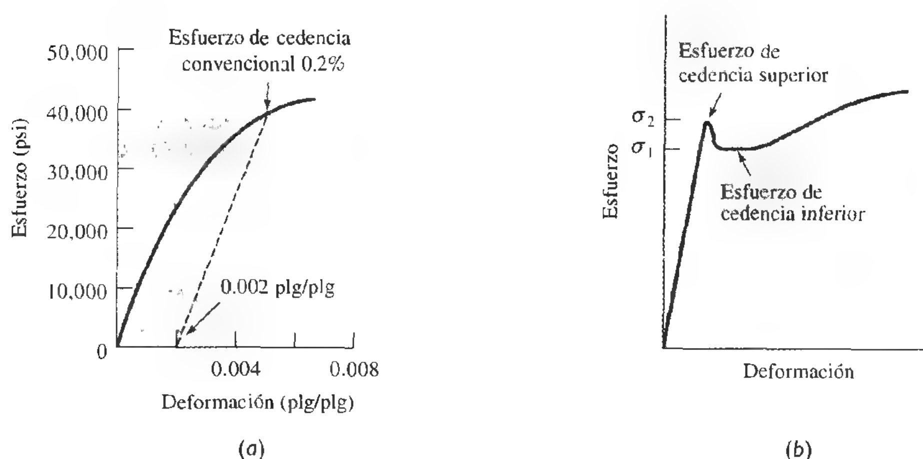


FIGURA 6-3 (a) Determinación del límite elástico convencional al 0.2% de deformación en el hierro fundido gris y (b) esfuerzo de cedencia superior e inferior que describe el comportamiento mecánico de un acero al bajo carbono.

La curva esfuerzo deformación para ciertos aceros de bajo carbono presentan un esfuerzo de cedencia o límite elástico doble [figura 6-3(b)]. Se espera que el material se deforme plásticamente al esfuerzo σ_1. Sin embargo, los pequeños átomos intersticiales de carbono agrupados alrededor de las dislocaciones interfieren con el deslizamiento, elevando el punto de fluencia o límite de elasticidad hasta σ_2. Sólo después de haber aplicado un esfuerzo mayor σ_2, empiezan a deslizarse las dislocaciones. Después de que se inicia el deslizamiento en σ_2, las dislocaciones se alejan de los agrupamientos de átomos de carbono y continúan moviéndose muy aprisa bajo el esfuerzo σ_1 menor.

Resistencia a la tensión El esfuerzo obtenido de la fuerza más alta aplicada es la **resistencia a la tensión,** que es el esfuerzo máximo sobre la curva esfuerzo-deformación ingenieril. En muchos materiales dúctiles, la deformación no se mantiene uniforme. En cierto momento, una región se deforma más que otras y ocurre una reducción local de importancia en la sección recta (figura 6-4). Esta región localmente deformada se conoce como **zona de estricción****. Da-

* También se le conoce como límite elástico.

** También se le conoce como encuellamiento.

do que el área de la sección transversal en este punto se hace más pequeña, se requiere una fuerza menor para continuar su deformación, y se reduce el esfuerzo ingenieril, calculado a partir del área original A_0. La resistencia a la tensión es el esfuerzo al cual se inicia este encuellamiento o estricción en materiales dúctiles.



FIGURA 6-4 Deformación localizada durante el ensayo de tensión de un material dúctil produciendo una región de encuellamiento.

Propiedades elásticas El **módulo de elasticidad** o *módulo de Young*, E, es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica. Esta relación es la **ley de Hooke**:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{6-3}$$

Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos (figura 2-14). Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica fuerza-distancia en la zona de equilibrio indica que se requieren de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por tanto, el material tiene un módulo de elasticidad alto. Las fuerzas de enlace y el módulo de elasticidad, por lo general son mayores en materiales de punto de fusión alto (tabla 6-3).

El módulo es una medida de la **rigidez** del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica. La figura 6-5 compara el comportamiento elástico del acero y del aluminio. Si a un eje de acero se le aplica un esfuerzo de 30,000 psi se deforma elásticamente 0.001 plg/plg; con el mismo esfuerzo, un eje de aluminio se deforma 0.003 plg/plg. El hierro tiene un módulo de elasticidad tres veces mayor que el del aluminio.

El **módulo de resistencia** (E_r), que es el área que aparece bajo la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación, es la energía elástica que un material absorbe o libera durante la aplicación y liberación de la carga aplicada respectivamente. En el caso de un comportamiento elástico lineal:

$$E_r = (\tfrac{1}{2})(\text{esfuerzo de cedencia})(\text{deformación a la cedencia}). \tag{6-4}$$

La capacidad de un resorte o de una pelota de golf para realizar satisfactoriamente su cometido, depende de un módulo de resilencia alto.

TABLA 6-3 Propiedades elásticas y temperaturas de fusión (T_m) de materiales seleccionados

Material	T_m(°C)	E (psi)	E (GPa)	μ
Pb	327	2.0×10^6	(13.8)	0.45
Mg	650	6.5×10^6	(44.8)	0.29
Al	660	10.0×10^6	(69.0)	0.33
Cu	1085	18.1×10^6	(124.8)	0.36
Fe	1538	30.0×10^6	(206.9)	0.27
W	3410	59.2×10^6	(408.3)	0.28
Al_2O_3	2020	55.0×10^6	(379.3)	0.26
Si_3N_4		44.0×10^6	(303.4)	0.24

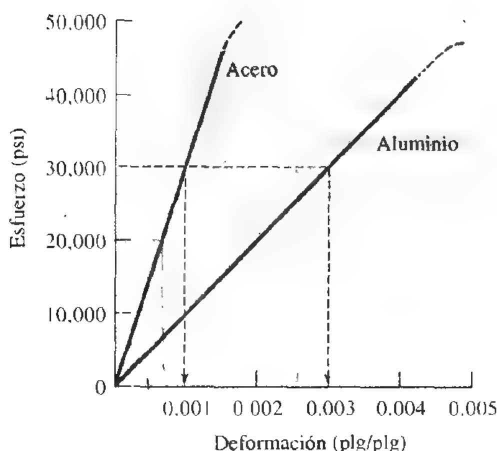


FIGURA 6-5 Comparación del *comportamiento elástico del acero y del aluminio.*

La **relación de Poisson,** μ relaciona la deformación elástica longitudinal producida por un esfuerzo simple a tensión o compresión, con la deformación lateral que ocurre simultáneamente:

$$\mu = \frac{-\varepsilon_{\text{lateral}}}{\varepsilon_{\text{longitudinal}}} \tag{6-5}$$

En general, la relación de Poisson es de aproximadamente 0.3 (tabla 6-3).

EJEMPLO 6-3

De los datos del ejemplo 6-1, calcule el módulo de elasticidad de la aleación de aluminio. Utilice este módulo para determinar la longitud de una barra de 50 plg a la cual se le ha aplicado un esfuerzo de 30,000 psi.

SOLUCIÓN

Cuando se aplica un esfuerzo de 35,000 psi, se produce una deformación de 0.0035 plg/plg. Por tanto:

$$\text{Módulo de elasticidad} = E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{35{,}000}{0.0035} = 10 \times 10^6 \text{ psi}$$

De la ley de Hooke:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{30{,}000}{10 \times 10^6} = 0.003 \text{plg/plg} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

$$l = l_0 + \varepsilon l_0 = 50 + (0.003)(50) = 50.15 \text{ plg}$$

■

Ductilidad La **ductilidad** mide el grado de deformación que puede soportar un material sin romperse. Se puede medir la distancia entre las marcas calibradas en una probeta antes y después del ensayo. El **% de elongación** representa la distancia que la probeta se alarga plásticamente antes de la fractura:

$$\% \text{ de elongación} = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100, \tag{6-6}$$

donde l_f es la distancia entre las marcas calibradas después de la ruptura del material.

Un segundo método para medir la ductilidad es calcular el cambio porcentual en el área de la sección transversal en el punto de fractura antes y después del ensayo. El **% de reducción en área** expresa el adelgazamiento sufrido por el material durante la prueba:

$$\% \text{ de reducción en área} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100, \tag{6-7}$$

donde A_f es el área de la sección transversal en la superficie de la fractura.

La ductilidad es importante tanto para los diseñadores como para los fabricantes. El diseñador de un componente preferirá un material que tenga por lo menos cierta ductilidad, de manera que si el esfuerzo aplicado resulta demasiado alto, el componente se deforme antes de romperse. Los fabricantes también prefieren un material dúctil, a fin de manufacturar formas complicadas sin que se rompa durante el proceso.

EJEMPLO 6-4

La aleación de aluminio del ejemplo 6-1 tiene una longitud final entre marcas calibradas, después de haber fallado, de 2.195 plg y un diámetro final de 0.398 plg en la fractura. Calcule la ductilidad de esta aleación.

SOLUCIÓN

$$\text{Elongación (\%)} = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100 = \frac{2.195 - 2.000}{2.000} \times 100 = 9.75\%$$

$$\text{Reducción en superficie (\%)} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$$

$$= \frac{(\pi/4)(0.505)^2 - (\pi/4)(0.398)^2}{(\pi/4)(0.505)^2} \times 100$$

$$= 37.9\%$$

La longitud final calibrada es menor de 2.205 plg (tabla 6-1) debido a que después de la fractura, el esfuerzo elástico se ha recuperado.

Efecto de la temperatura Las propiedades a la tensión dependen de la temperatura (figura 6-6). El esfuerzo de cedencia, la resistencia a la tensión y el módulo de elasticidad disminuyen a temperaturas más altas, en tanto que, por lo general, la ductilidad se incrementa. Un fabricante quizá desee deformar un material a una alta temperatura (lo que *se llama comúnmente trabajo en caliente*) para aprovechar esa mayor ductilidad y los menores esfuerzos requeridos.

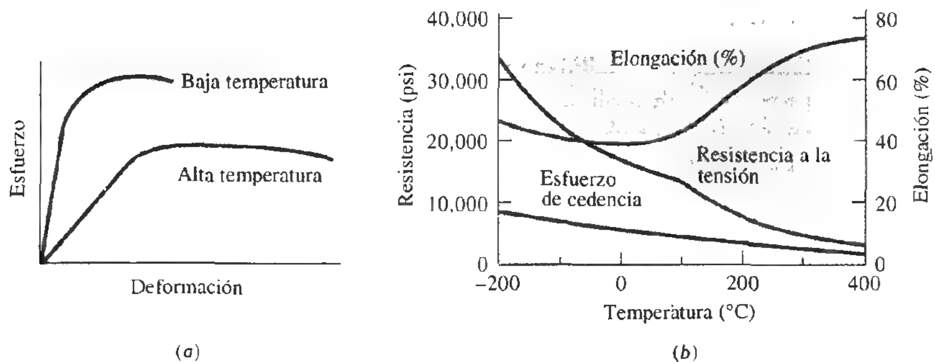


FIGURA 6-6 Efecto de la temperatura (a) en la curva esfuerzo deformación y (b) sobre las propiedades a tensión de una aleación de aluminio.

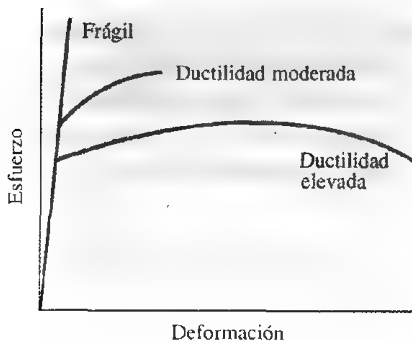


FIGURA 6-7 Comportamiento mecánico en el ensayo de tensión de materiales frágiles, en comparación con materiales más dúctiles.

6-4 El ensayo de flexión para materiales frágiles

En los materiales dúctiles, la curva esfuerzo-deformación ingenieril generalmente pasa por un valor máximo; este esfuerzo máximo es la resistencia del material a la tensión. La falla ocurre a un esfuerzo menor después de que el encuellamiento ha reducido el área de la sección transversal que soporta la carga. En materiales con poca ductilidad la falla ocurre a la carga máxima, donde la resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura son las mismas. En materiales muy frágiles, incluyendo muchos cerámicos, el esfuerzo de cedencia, la resistencia a la tensión y el punto de ruptura tienen un mismo valor (figura 6-7).

En muchos materiales frágiles no se puede efectuar con facilidad el ensayo de tensión debido a la presencia de defectos de superficie. A menudo, con sólo colocar un material frágil en

las mordazas de la máquina de tensión éste se rompe. Estos materiales se pueden probar utilizando el **ensayo de flexión** (figura 6-8). Al aplicar la carga en tres puntos causando flexión, actúa una fuerza que provoca tensión sobre la superficie, opuesta al punto medio de la probeta. La fractura iniciará en este sitio. La **resistencia a la flexión**, o **módulo de ruptura** describe la resistencia del material:

$$\text{Resistencia a la flexión} = \frac{3FL}{2wh^2}, \tag{6-8}$$

donde F es la carga a la fractura, L la distancia entre los dos puntos de apoyo, w es el ancho de la probeta, y h es su altura.

Los resultados de la prueba de flexión son similares a las curvas esfuerzo-deformación; sin embargo, el esfuerzo se traza en función de deflexiones, en vez de en función de deformaciones (figura 6-9).

El módulo de elasticidad a la flexión o **módulo en flexión** se calcula en la región elástica de la figura 6-9:

$$\text{Módulo en flexión} = \frac{L^3F}{4wh^3\delta} \tag{6-9}$$

donde δ es la deflexión de la viga al aplicarse una fuerza F.

Debido a que durante la compresión las fisuras y los defectos tienden a mantenerse cerrados, frecuentemente los materiales frágiles se diseñan de forma que sobre el componente sólo actúen esfuerzos de compresión. A menudo, se tiene que los materiales frágiles fallan a esfuerzos de compresión mucho más altos que los de tensión (tabla 6-4).

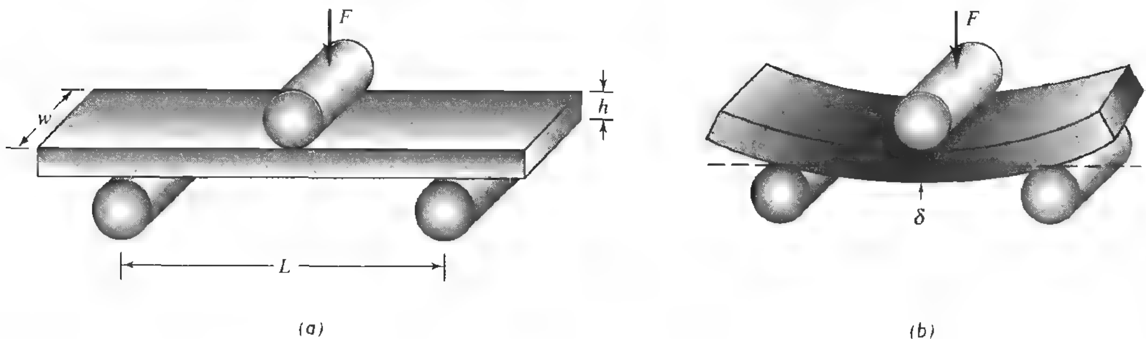


FIGURA 6-8 (a) Ensayo de flexión utilizado para medir la resistencia de materiales frágiles, y (b) deflexión δ obtenida durante la flexión de la probeta.

EJEMPLO 6-5

La resistencia a la flexión de un material compuesto reforzado con fibras de vidrio es de 45,000 psi y el módulo en flexión es de 18×10^6 psi. Una muestra, que tiene 0.5 plg de ancho, 0.375 plg de alto y 8 plg de largo, está apoyada sobre dos varillas separadas 5 plg. Determine la fuerza requerida para fracturar el material, y la deflexión de dicha muestra al momento de la fractura, suponiendo que no ocurre deformación plástica.

SOLUCIÓN

Con base en la descripción de la muestra, $w = 0.5$ plg, $h = 0.375$ plg y $L = 5$ plg. De la ecuación 6-8:

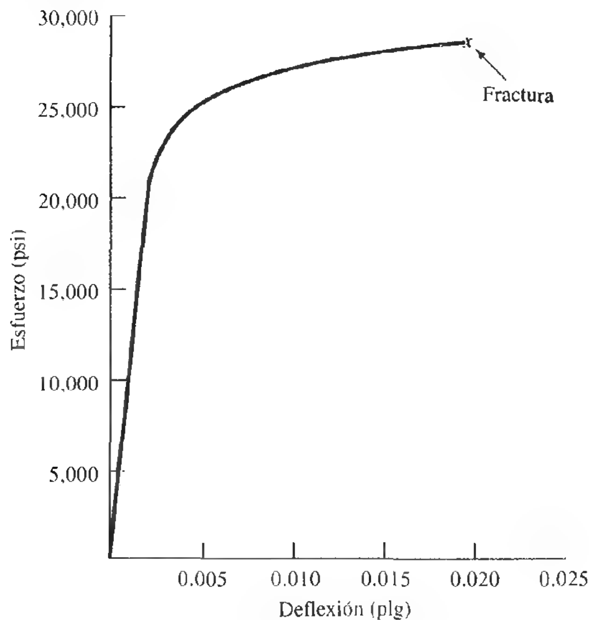


FIGURA 6-9 Curva esfuerzo de flexión para el MgO, obtenida a partir de un ensayo de flexión.

TABLA 6-4 Comparación de la resistencia a la tensión, a la compresión y a la flexión de materiales cerámicos y compuestos seleccionados

Material	Resistencia a la tensión (psi)	Resistencia a la compresión (psi)	Resistencia a la flexión (psi)
Poliéster 50% de fibras de vidrio	23,000	32,000	45,000
Poliéster—50% de tejido de fibra de vidrio	37,000	27,000[a]	46,000
Al_2O_3 (99% puro)	30,000	375,000	50,000
SiC (sinterizado sin presión)	25,000	560,000	80,000

[a] Un cierto número de materiales compuestos son bastante deficientes a compresión.

$$45{,}000 = \frac{3FL}{2wh^2} = \frac{(3)(F)(5)}{(2)(0.5)(0.375)^2} = 106.7F$$

$$F = \frac{45{,}000}{106.7} = 422 \text{ lb}$$

Por tanto, la deflexión según la ecuación 6-9 es

$$18 \times 10^6 = \frac{L^3F}{4wh^3\delta} = \frac{(5)^3(422)}{(4)(0.5)(0.375)^3\delta}$$

$$\delta = 0.0278 \text{ plg}$$

■

6-5 Esfuerzo real-deformación real

La reducción en el esfuerzo, más allá de la resistencia a la tensión ocurre en razón a nuestra definición de esfuerzo ingenieril. Se utilizó el área original A_0 en los cálculos, pero esto no es correcto, porque dicha área se modifica continuamente. Se definen **esfuerzo real** y **deformación real** mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Esfuerzo real} = \sigma_t = \frac{F}{A} \tag{6-10}$$

$$\text{Deformación real} = \int \frac{dl}{l} = \text{Plg}\left(\frac{l}{l_0}\right) = \text{Plg}\left(\frac{A_0}{A}\right), \tag{6-11}$$

donde A es el área real a la cual se le aplica la fuerza F. La expresión ln (A_0/A) deberá ser utilizada después de que empiece el encuellamiento. La curva esfuerzo real-deformación real se compara con la curva esfuerzo-deformación ingenieril en la figura 6-10. El esfuerzo real sigue incrementándose después del encuellamiento, ya que aunque la carga requerida se reduce, el área se reduce aún más.

El comportamiento mecánico real en el ensayo de tensión se utiliza para el diseño de los procesos de manufactura en los que el material se deforma plásticamente. Cuando se excede el esfuerzo de cedencia, el material se deforma. El componente ha fallado, porque ya no tiene la forma original. Además, sólo después de que se inicia el encuellamiento se desarrolla una diferencia significativa entre ambas curvas. En este punto, el componente está ya muy deformado y no satisface las condiciones de uso requerido.

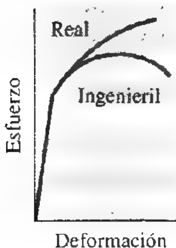


FIGURA 6-10 Relación entre el diagrama de esfuerzo real-deformación real y el diagrama esfuerzo-deformación ingenieril.

EJEMPLO 6-6

Compare el esfuerzo y la deformación ingenieriles con el esfuerzo y la deformación reales, para la aleación de aluminio del ejemplo 6-1 en (a) la carga máxima y (b) a la fractura. El diámetro a carga máxima es de 0.497 plg y a la fractura es de 0.398 plg.

SOLUCIÓN

a. A la carga máxima o resistencia a la tensión:

$$\text{Esfuerzo ingenieril} = \frac{F}{A_0} = \frac{8000}{(\pi/4)(0.505)^2} = 40{,}000 \text{ psi}$$

$$\text{Esfuerzo real} = \frac{F}{A} = \frac{8000}{(\pi/4)(0.497)^2} = 41{,}237 \text{ psi}$$

$$\text{Deformación ingenieril} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{2.120 - 2.000}{2.000} = 0.060 \text{ plg/plg}$$

$$\text{Deformación real} = \text{Plg}\left(\frac{l}{l_0}\right) = \text{Plg}\left(\frac{2.120}{2.000}\right) = 0.058 \text{ plg/plg}$$

b. A la fractura:

$$\text{Esfuerzo ingenieril} = \frac{F}{A_0} = \frac{7600}{(\pi/4)(0.505)^2} = 38{,}000 \text{ psi}$$

$$\text{Esfuerzo real} = \frac{F}{A} = \frac{7600}{(\pi/4)(0.398)^2} = 61{,}090 \text{ psi}$$

$$\text{Deformación ingenieril} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{2.205 - 2.000}{2.000} = 0.1025 \text{ plg/plg}$$

$$\text{Deformación real} = \text{Plg}\left(\frac{A_0}{A_f}\right) = \text{Plg}\left[\frac{(\pi/4)(0.505)^2}{(\pi/4)(0.398)^2}\right]$$

$$= \text{Plg}(1.610) = 0.476 \text{ plg/plg}$$

El esfuerzo real se hace mucho mayor que el esfuerzo ingenieril, sólo después de que se inicia el encuellamiento.

6-6 El ensayo de dureza: su naturaleza y uso

El **ensayo de dureza** mide la resistencia de la superficie de un material a la penetración por un objeto duro. Se han inventado una diversidad de pruebas de dureza, pero las de uso más común son los ensayos Rockwell y Brinell (figura 6-11).

En el *ensayo de dureza Brinell*, una esfera de acero duro (por lo general de 10 mm de diámetro), se oprime sobre la superficie del material. Se mide el diámetro de la impresión generada, comúnmente de 2 a 6 mm, y se calcula el número de dureza o índice de dureza Brinell (abreviado como HB o BHN) a partir de la ecuación siguiente:

$$HB = \frac{F}{(\pi/2)D(D - \sqrt{D^2 - D_i^2})}, \tag{6-12}$$

donde F es la carga aplicada en kilogramos, D es el diámetro del penetrador en mm, y D_i es el diámetro de la impresión en mm.

El *ensayo de dureza Rockwell* utiliza una pequeña bola de acero para materiales blandos y un cono de diamante para materiales más duros. La profundidad de la penetración es medida automáticamente por el instrumento y se convierte a índice de dureza Rockwell (HR). Se utilizan diversas variantes del ensayo Rockwell, incluyendo las descritas en la tabla 6-5. La escala Rockwell C (HRC) se utiliza para aceros duros, en tanto que para medir la dureza del aluminio se selecciona la escala Rockwell F (HRF).

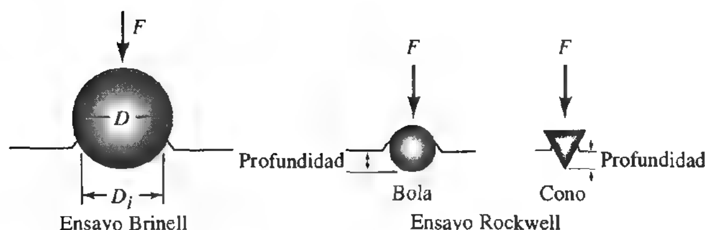


FIGURA 6-11 Ensayos de dureza Brinell y Rockwell.

TABLA 6-5 Comparación de ensayos de dureza típicos

Ensayo	Penetrador	Carga	Aplicación
Brinell	Bola de 10 mm	3000 kg	Hierro y acero fundidos
Brinell	Bola de 10 mm	500 kg	Aleaciones no ferrosas
Rockwell *A*	Cono de diamante	60 kg	Materiales muy duros
Rockwell *B*	Bola de 1/16 plg	100 kg	Latón, acero de baja resistencia
Rockwell *C*	Cono de diamante	150 kg	Acero de alta resistencia
Rockwell *D*	Cono de diamante	100 kg	Acero de alta resistencia
Rockwell *E*	Bola de 1/8 plg	100 kg	Materiales muy suaves
Rockwell *F*	Bola de 1/16 plg	60 kg	Aluminio, materiales suaves
Vickers	Pirámide de diamante	10 kg	Materiales duros
Knoop	Pirámide de diamante	500 g	Todos los materiales

Los ensayos Vickers (HV) y Knoop (HK) son pruebas de *microdureza*; producen penetraciones tan pequeñas que se requiere de un microscopio para obtener su medición.

Los índices de dureza se utilizan principalmente como base de comparación de materiales; de sus especificaciones para la manufactura y tratamiento térmico, para el control de calidad y para efectuar correlaciones con otras propiedades de los mismos. Por ejemplo, la dureza Brinell está relacionada estrechamente con la resistencia a la tensión del acero mediante la relación siguiente

$$\text{Resistencia a la tensión (psi)} = 500\ HB \tag{6-13}$$

Se puede obtener un índice de dureza Brinell en unos cuantos minutos sin preparar ni destruir el componente; y obteniendo una buena aproximación de su resistencia a la tensión.

La dureza se relaciona con la resistencia al desgaste. Un material que se utiliza para fragmentar o para moler mineral debe ser muy duro para asegurarse de que no se desgastará o sufrirá abrasión debido a los duros materiales que maneja. De una manera similar, los dientes de los engranes en la transmisión o en el sistema impulsor de un vehículo deberán ser lo suficientemente duros para que no se desgasten. Generalmente se encuentra que los materiales poliméricos son excepcionalmente blandos, los metales son de una dureza intermedia y los cerámicos son excepcionalmente duros.

6-7 Ensayo de impacto

Cuando se somete un material a un golpe súbito e intenso, en el cual la velocidad de aplicación del esfuerzo es extremadamente grande, el material puede tener un comportamiento más frágil comparado con el que se observa en el ensayo de tensión. El **ensayo de impacto** a menudo se utiliza para evaluar la fragilidad de un material bajo estas condiciones. Se han diseñado muchos procedimientos, incluyendo el ensayo *Charpy* y el *ensayo Izod* (figura 6-12). Este último generalmente se utiliza para materiales no metálicos. La probeta puede o no tener muesca; la que tiene muesca en V mide mejor la resistencia del material a la propagación de grietas.

Durante el ensayo, un péndulo pesado, que inicia su movimiento desde una altura h_0, describe un arco y posteriormente golpea y rompe la probeta; llega a una altura final h_f menor. Si se conocen las alturas inicial y final del péndulo, se puede calcular la diferencia en su energía

potencial. Esta diferencia es la **energía de impacto** absorbida durante la falla o ruptura de la probeta. En el caso del ensayo Charpy, la energía por lo general se expresa en libra-pie (lb · pie) o en joules (J) donde 1 lb · pie = 1.356 J. Los resultados del ensayo Izod se expresan en lb · pie/plg o J/m. La capacidad de un material para resistir cargas de impacto, a menudo se conoce como **tenacidad** del material.

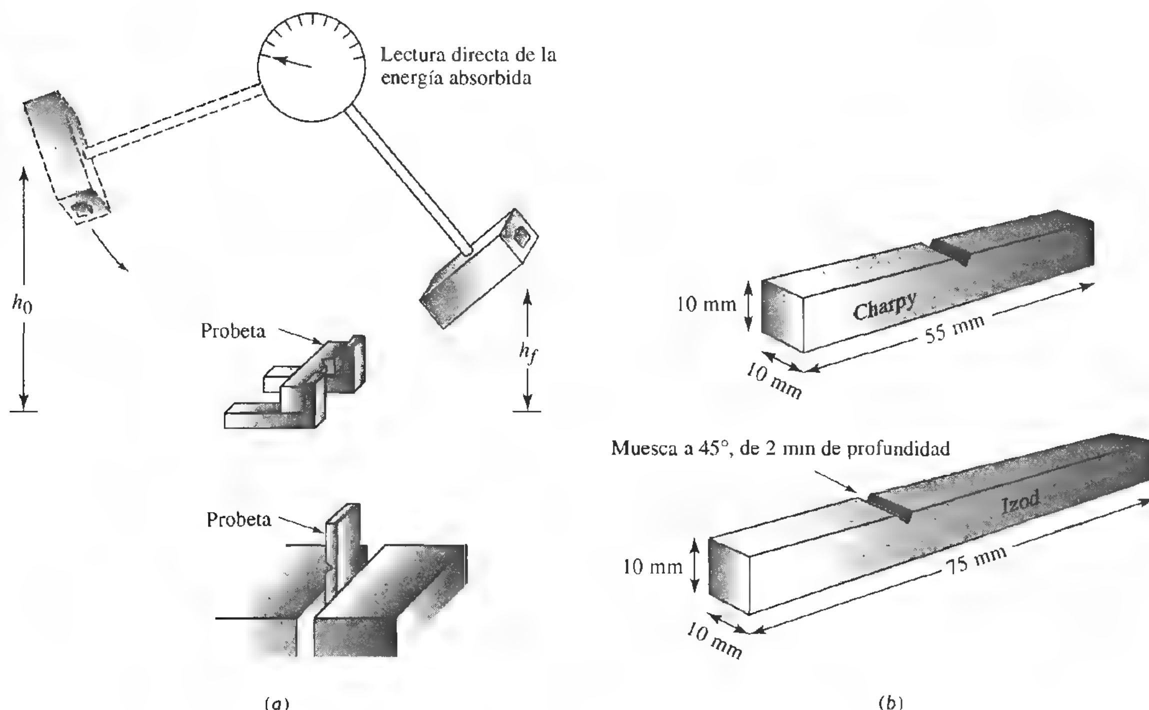


FIGURA 6-12 El ensayo de impacto: (a) Los ensayos Charpy e Izod, y (b) dimensiones de las probetas típicas.

6-8 Propiedades obtenidas a partir del ensayo de impacto

Los resultados de una serie de pruebas de impacto efectuadas a un polímero a diferentes temperaturas aparecen en la figura 6-13.

Temperatura de transición La **temperatura de transición** es la temperatura a la cual un material cambia de un comportamiento dúctil a un comportamiento frágil. Esta temperatura puede definirse como la energía promedio entre las regiones dúctil y frágil, a una energía absorbida específica, o al tener ciertas características en la fractura. Un material sujeto a cargas de impacto durante las condiciones de servicio deberá tener una temperatura de transición por *debajo* de la temperatura de operación determinada por el ambiente que rodea al material.

No todos los materiales tienen una temperatura de transición bien definida (figura 6-14). Los metales CC tienen temperatura de transición, pero la mayoría de los CCC no la tienen. Los metales CCC absorben valores altos de energía durante las pruebas de impacto; esta energía disminuye gradualmente e incluso a veces se incrementa conforme se reduce la temperatura.

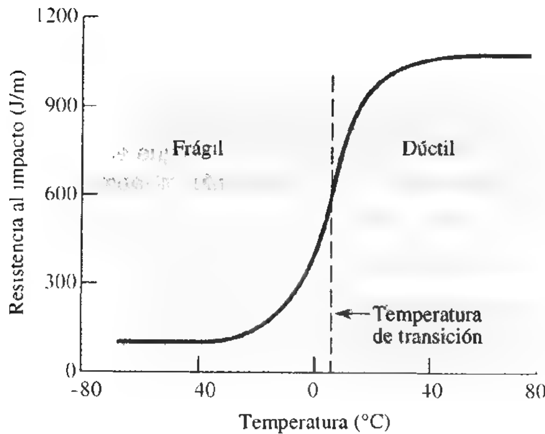


FIGURA 6-13 Resultado de una serie de ensayos de impacto Izod para un polímero termoplástico de nylon super tenaz.

Sensibilidad a las muescas Las muescas causadas por un maquinado, fabricación o diseño defectuoso son concentradoras de esfuerzos y reducen la tenacidad de los materiales. La **sensibilidad a las muescas** de un material puede evaluarse comparando las energías absorbidas por probetas con y sin muescas. Las energías absorbidas son mucho menores en probetas con muesca si dicho material es sensible a éstas.

Relación con el diagrama esfuerzo-deformación La energía necesaria para romper un material está relacionada con el área bajo la curva esfuerzo real-deformación real (figura 6-15). Aquellos metales con resistencia y ductilidad altas tienen buena tenacidad. Los materiales cerámicos y muchos compuestos, por otra parte, poseen poca tenacidad, a pesar de su alta resistencia, ya que virtualmente no tienen ductilidad.

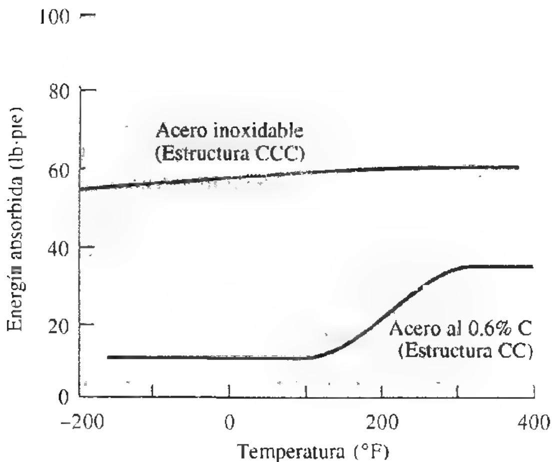


FIGURA 6-14 Resultados de pruebas Charpy con muesca en V para un acero al carbono CC y para un acero inoxidable CCC. La estructura cristalina CCC generalmente absorbe más energía y no tiene temperatura de transición dúctil-frágil.

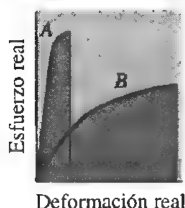


FIGURA 6-15 El área debajo de la curva esfuerzo real-deformación real está relacionada con la energía de impacto. A pesar de que el material B tiene un límite elástico inferior, absorbe más energía que el material A.

Uso de las propiedades de impacto La energía absorbida y la temperatura de transición son muy sensibles a las condiciones de carga. Por ejemplo, con una elevada rapidez en la aplicación de la energía a la muestra se reduce la energía absorbida y se incrementa la temperatura de transición. El tamaño de las muestras también afecta los resultados; debido a que es más difícil que se deforme un material con mayor espesor, se requiere de energías más pequeñas para romperlos. Finalmente, la configuración de las muescas afecta el comportamiento: una grieta en la superficie permite la absorción de menos energía que una muesca en V en el material. Como a menudo no es posible predecir o controlar todas estas condiciones, el ensayo de impacto se utiliza más para comparación y selección de materiales.

EJEMPLO 6-7 Diseño de un mazo

Diseñe un mazo de 8 lb para clavar en el piso postes de acero de una cerca.

SOLUCIÓN

Primero se deberán considerar los requisitos de diseño que debe cumplir el mazo. Una lista parcial incluiría:

1. El mango deberá ser ligero, pero al mismo tiempo lo suficientemente fuerte para que no se rompa de manera catastrófica.
2. La cabeza del mazo no debe romperse o desportillarse durante el uso, incluso a temperaturas bajo cero.
3. La cabeza no deberá deformarse por un uso continuo.
4. La cabeza debe ser lo suficientemente grande para asegurarse que el usuario no falle el golpe al poste, y no deberá tener muescas agudas que pudieran causar esquirlas.
5. El mazo deberá ser económico.

Aunque el mango se puede fabricar de un material compuesto ligero y resistente (como un polímero reforzado con fibras de Kevlar), un mango de madera de aproximadamente 30 plg de largo es mucho más económico y proporciona la tenacidad suficiente. Como se mostrará en un capítulo posterior, la madera se clasifica como un compuesto natural reforzado por fibras.

Para producir la cabeza, se prefiere un material que tenga una temperatura de transición baja, que pueda absorber una energía relativamente alta durante el impacto, y que al mismo tiempo tenga suficiente dureza para evitar su deformación. El requisito de tenacidad excluiría la mayor parte de los materiales cerámicos. Un metal cúbico centrado en las caras, como el acero inoxidable CCC o el cobre, proporciona una tenacidad superior incluso a temperaturas bajas; sin embargo, estos metales son relativamente blandos y costosos. Una selección apropiada es un acero normal CC. Los aceros ordinarios son baratos, tienen una buena dureza y resistencia, y tienen suficiente tenacidad a bajas temperaturas.

En el Apéndice A, encontrará que la densidad del hierro es 7.87 g/cm^3 o 0.28 lb/plg^3. El volumen de acero requerido es $V = (8 \text{ lb})/(0.28 \text{ lb/plg}^3) = 28.6 \text{ plg}^3$. A fin de asegurarse de no per-

der el objetivo, la cabeza puede tener forma cilíndrica, con un diámetro de 2.5 plg. La longitud de la cabeza sería entonces de 5.8 plg.

■

6-9 Tenacidad a la fractura

La **mecánica de la fractura** es la disciplina que se enfoca al estudio del comportamiento de materiales con fisuras u otros pequeños defectos. Es cierto que todos los materiales tienen algunos defectos. Lo que se desea saber es el esfuerzo máximo que puede soportar un material, si contiene defectos de un cierto tamaño y geometría. La **tenacidad a la fractura** mide la capacidad de un material que contiene un defecto, a resistir una carga aplicada. A diferencia de los resultados del ensayo de impacto, la tenacidad a la fractura es una propiedad cuantitativa del material.

Un ensayo típico de tenacidad a la fractura se realiza aplicando un esfuerzo a la tensión a una probeta preparada con un defecto de tamaño y geometría conocidos (figura 6-16). El esfuerzo aplicado al material se intensifica por el defecto, el cual actúa como un concentrador de esfuerzos. Para un ensayo simple, el *factor de intensidad de esfuerzo* K es

$$K = f\sigma\sqrt{\pi a}, \tag{6-14}$$

donde f es un factor geométrico relacionado a la probeta y al defecto, σ es el esfuerzo aplicado, y a es el tamaño del defecto (según se define en la figura 6-16). Si se supone que la muestra es de ancho "infinito", entonces $f \cong 1.0$.

Al efectuar una prueba sobre una porción de material con un defecto de tamaño conocido, se puede determinar el valor de K que hace que dicho defecto crezca y cause la falla. Este factor de intensidad de esfuerzo crítico se define como *la tenacidad a la fractura* K_c:

$$K_c = K \text{ requerido para que una grieta se propague} \tag{6-15}$$

La tenacidad a la fractura depende del espesor de la probeta: conforme se incrementa el espesor, la tenacidad a la fractura K_c disminuye hasta un valor constante (figura 6-17). Esta constante se conoce como la *tenacidad a la fractura de deformación plana* K_{I_c}. Generalmente K_{I_c} se reporta como propiedad de un material. La tabla 6-6 compara el valor de K_{I_c} con el esfuerzo de cedencia para varios materiales. Las unidades para la tenacidad a la fractura son ksi $\sqrt{\text{plg}}$ = 1.0989 MPa$\sqrt{\text{m}}$.

La capacidad que tiene un material para resistir el crecimiento de una grieta depende de gran número de factores:

1. Defectos más grandes reducen el esfuerzo permitido. Técnicas especiales de fabricación, como retener impurezas al filtrar metales líquidos y la compresión en caliente de partículas para producir componentes cerámicos, pueden reducir el tamaño de los defectos y mejorar la tenacidad a la fractura.
2. La capacidad de deformación de un material es crítica. En los metales dúctiles, el material cerca del extremo del defecto se puede deformar, haciendo que el extremo de cualquier grieta se redondee, reduciendo el factor de intensidad de esfuerzos, e impidiendo el crecimiento de la grieta. Al incrementar la resistencia de un material dado, por lo general se reduce su ductilidad y se obtiene una menor tenacidad a la fractura (tabla 6-6). Materiales frágiles, como los cerámicos y muchos polímeros tienen una tenacidad a la fractura menor que los metales.
3. Materiales más gruesos y más rígidos tienen una tenacidad a la fractura menor que los delgados.

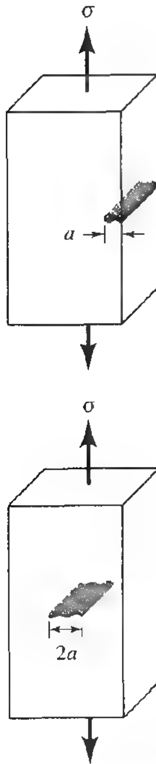


FIGURA 6-16 Dibujo esquemático de probetas con defectos en el borde e internos para medir la tenacidad a la fractura.

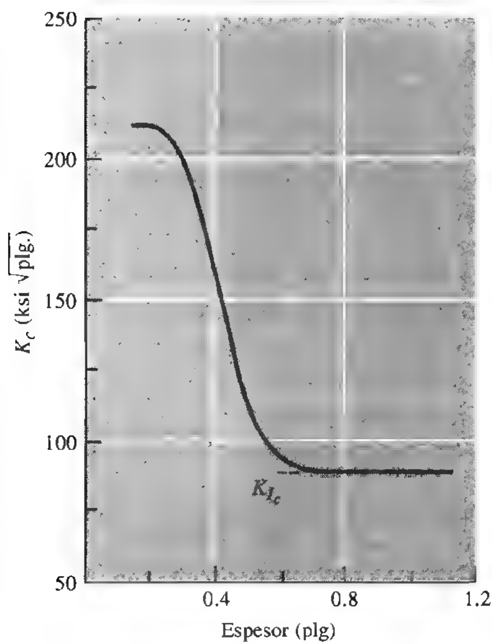


FIGURA 6-17 La tenacidad a la fractura K_c de un acero con esfuerzo de cedencia de 300,000 psi se reduce al incrementar el espesor, hasta alcanzar el valor de la tenacidad a la fractura en deformación plana K_{I_c}.

4. Al incrementar la rapidez de aplicación de la carga, como en el caso de un ensayo de impacto, por lo general se reduce la tenacidad a la fractura del material.

5. Al aumentar la temperatura, normalmente se incrementa la tenacidad a la fractura, similar a lo que ocurre en el ensayo de impacto.
6. Normalmente una estructura de granos pequeños mejora la tenacidad a la fractura, en tanto que mayor cantidad de defectos puntuales y dislocaciones reducen esta cualidad. Así, un material cerámico de grano fino puede originar una mejor resistencia al crecimiento de grietas.

TABLA 6-6 Tenacidad a la fractura en deformación plana K_{I_c} de materiales seleccionados

Material	Tenacidad a la fractura K_{I_c} (psi $\sqrt{\text{plg}}$)	Límite elástico (psi)
Aleación Al-Cu	22,000	66,000
	33,000	47,000
Ti-6% Al-4% V	50,000	130,000
	90,000	125,000
Acero Ni-Cr	45,800	238,000
	80,000	206,000
Al_2O_3	1,600	30,000
Si_3N_4	4,500	80,000
ZrO_2 de mayor tenacidad por transformación	10,000	60,000
Compuesto Si_3N_4-SiC	51,000	120,000
Polimetilmetacrilato	900	4,000
Policarbonato	3,000	8,400

6-10 La importancia de la mecánica de la fractura

La mecánica de la fractura permite diseñar y seleccionar materiales y al mismo tiempo tomar en consideración la inevitable presencia de defectos. Se deben considerar tres variables: la propiedad del material (K_c o K_{I_c}), el esfuerzo σ que debe resistir el material y el tamaño del defecto a. Si se conocen dos de estas variables, se puede determinar la tercera.

Selección de un material Si se conoce el tamaño máximo a de los defectos en el material y la magnitud del esfuerzo aplicado, se puede seleccionar un material que tenga una tenacidad K_c o K_{I_c} a la fractura, lo suficientemente grande para que impida que el defecto crezca.

Diseño de un componente Si se conoce el tamaño máximo de los defectos y ya se ha seleccionado el material (y por tanto K_c o K_{I_c}), se puede calcular el esfuerzo máximo que logra resistir el componente. A partir de ahí es posible diseñar el tamaño apropiado de la pieza, para asegurarse de que no se exceda el esfuerzo máximo.

Diseño de un método de manufactura o de ensayo Si el material ha sido seleccionado, se conoce el esfuerzo aplicado y está determinado el tamaño del componente, se puede calcular el tamaño máximo permisible de los defectos. Una técnica de ensayo no destructivo que detecte cualquier defecto mayor de este tamaño crítico, puede ayudar a asegurarse de que la pieza funcionará con seguridad. Además, al seleccionar el proceso de manufactura correcto, se puede lograr que los defectos resulten más pequeños que este tamaño crítico.

EJEMPLO 6-8 **Diseño de un ensayo no destructivo**

Una placa grande de acero utilizada en un reactor nuclear tiene una tenacidad a la fractura en condiciones de deformación plana de 80,000 psi $\sqrt{\text{plg}}$ y está expuesta durante su operación a un esfuerzo de 45,000 psi. Diseñe un procedimiento de ensayo o de inspección capaz de detectar una grieta en la superficie de la placa antes de que ésta tenga la oportunidad de crecer a una rapidez catastrófica.

SOLUCIÓN

Se necesita determinar el tamaño mínimo de la grieta para que se propague en el acero bajo estas condiciones. De la ecuación 6-14, suponiendo que $f = 1$

$$K_{I_c} = f\sigma\sqrt{a\pi}$$
$$80{,}000 = (1)(45{,}000)\sqrt{a\pi}$$
$$a = 1 \text{ plg}$$

Una grieta de 1 plg de profundidad en la superficie debe ser relativamente fácil de detectar. A menudo, grietas de ese tamaño pueden ser vistas directamente. Otras clases de ensayos, como inspección con líquidos penetrantes, inspección con partículas magnéticas, inspección con corrientes de eddy, también pueden detectar grietas mucho más pequeñas que ésta. Si la velocidad de crecimiento de una grieta es lenta y se efectúan inspecciones de manera periódica, debería descubrirse una grieta mucho antes de que llegue a este tamaño crítico. Estos ensayos se analizan en el capítulo 23.

6-11 Ensayo de fatiga

A menudo un componente está sujeto a la aplicación cíclica de un esfuerzo inferior al esfuerzo de cedencia del material. Este esfuerzo cíclico puede ocurrir como resultado de rotación, flexión o vibración. Aun cuando el esfuerzo esté por debajo del límite elástico, el material puede fallar después de numerosas aplicaciones de dicho esfuerzo. Este tipo de falla se conoce como **fatiga**.

Las fallas por fatiga usualmente ocurren en tres etapas: primero, se inicia una grieta minúscula, sobre la superficie, generalmente tiempo después de haberse aplicado la carga. A continuación, la grieta se propaga gradualmente, conforme la carga sigue en su alternancia. Finalmente, cuando la sección transversal restante del material resulta demasiado pequeña para soportar la carga aplicada, ocurre la fractura súbita del material.

Un método común para medir la resistencia a la fatiga de un material es el ensayo de la viga en voladizo rotatoria (figura 6-18). Uno de los extremos de la probeta cilíndrica maquinada se sujeta al eje de un motor. En el extremo opuesto se suspende un peso. Inicialmente la probeta tiene una fuerza de tensión actuando sobre la superficie superior, en tanto que la superficie inferior está sometida a compresión. Cuando la probeta gira 90°, los puntos que originalmente estaban bajo tensión y compresión no están sujetos a esfuerzo alguno. Después de una media revolución de 180°, el material originalmente bajo tensión está ahora bajo compresión. Por lo que el esfuerzo en cualquier punto pasa a través de un ciclo senoidal completo desde un esfuerzo máximo a tensión, hasta un esfuerzo máximo de compresión. El esfuerzo máximo que actúa en ese tipo de probeta está dado por

$$\sigma = \frac{10.18lF}{d^3}, \qquad (6\text{-}16)$$

donde l es la longitud de la barra, F la carga y d el diámetro.

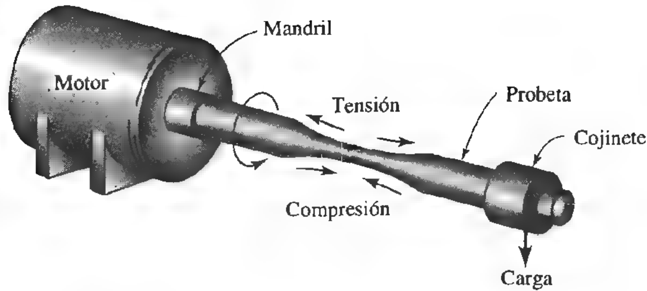


FIGURA 6-18 Ensayo de fatiga de viga en voladizo rotatoria.

Después de un número suficiente de ciclos, la probeta puede fallar. Generalmente, se prueba una serie de muestras a diferentes esfuerzos. Los resultados se presentan graficando el esfuerzo en función del número de ciclos para la falla (figura 6-19).

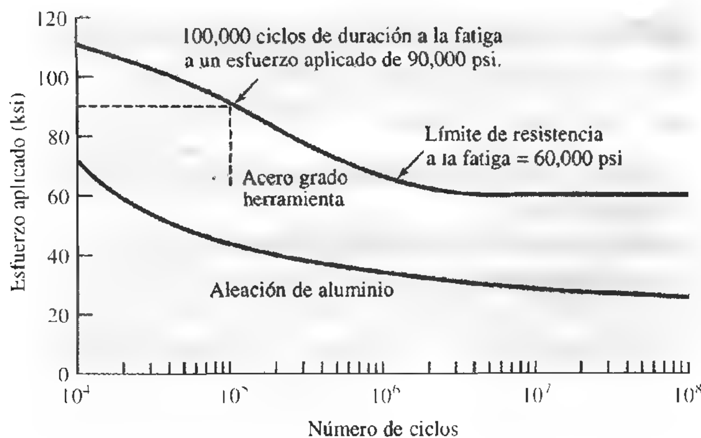


FIGURA 6-19 Las curvas esfuerzo-número de ciclos para la falla de un acero grado herramienta y una aleación de aluminio.

6-12 Resultados del ensayo de fatiga

El ensayo de fatiga dice el tiempo o número de ciclos que resistirá una pieza, o la carga máxima permisible que se puede aplicar para prevenir la falla del componente.

El **esfuerzo límite** para fatiga, definido como el esfuerzo por debajo del cual existe una probabilidad del 50% de que ocurrirá falla por fatiga, es el criterio de diseño preferido. Para evitar que falle una pieza de acero grado herramienta (figura 6-19), se debe asegurar que el esfuerzo aplicado esté por debajo de 60,000 psi.

La **vida a fatiga** indica cuánto resiste un componente a un esfuerzo en particular. Por ejemplo, si el acero grado herramienta (figura 6-19) se somete en forma cíclica a un esfuerzo de 90,000 psi, la vida a fatiga será de 100,000 ciclos. La **resistencia a la fatiga** es el esfuerzo máximo con el cual no ocurrirá fatiga en un número particular de ciclos, como 500,000,000. La resistencia a la fatiga es necesaria al diseñar con materiales como el aluminio y los polímeros, ya que éstos no tienen un esfuerzo límite para fatiga.

En algunos materiales, incluyendo los aceros, el esfuerzo límite para la falla por fatiga es aproximadamente la mitad de su resistencia a la tensión. La relación se conoce como **relación de fatiga**:

$$\text{Relación de fatiga} = \frac{\text{Esfuerzo límite para fatiga}}{\text{Resistencia a la tensión}} \approx 0.5 \qquad (6\text{-}17)$$

La relación de fatiga permite estimar propiedades a fatiga a partir del ensayo de tensión.

La mayor parte de los materiales son *sensibles a las muescas*, siendo las propiedades a la fatiga particularmente sensibles a defectos en la superficie. Los defectos de diseño o de fabricación concentran los esfuerzos, reduciendo el esfuerzo límite para fatiga y la resistencia y vida a fatiga. Algunas veces la superficie del material debe pulirse finamente para minimizar la posibilidad de falla por fatiga.

EJEMPLO 6-9 Diseño de una flecha giratoria

Una flecha sólida para un horno de cemento fabricada a partir del acero grado herramienta de la figura 6-19 debe tener una longitud de 96 plg y debe resistir una operación continua durante un año bajo una carga aplicada de 12,500 lb. Durante su operación la flecha efectúa una revolución por minuto. Diseñe una flecha que satisfaga estos requisitos.

SOLUCIÓN

La duración a fatiga requerida para este diseño es el número total de ciclos de carga N que sufrirá la flecha durante un año:

$N = (1 \text{ ciclo/min})(60 \text{ min/h})(24 \text{ h/d})(365 \text{ días/año})$

$N = 5.256 \times 10^5$ ciclos/año

De la figura 6-19 el esfuerzo aplicado debe ser menor a aproximadamente 72,000 psi. Si la ecuación 6-16 es apropiada, entonces el diámetro de la flecha deberá ser

$$\sigma = \frac{10.18lF}{d^3}$$

$$72{,}000 \text{ psi} = \frac{(10.18)(96 \text{ plg})(12{,}500 \text{ lb})}{d^3}$$

$$d = 5.54 \text{ plg}$$

Una flecha de un diámetro de 5.54 plg debería operar durante un año bajo estas condiciones. Sin embargo, se debe incorporar en el diseño un factor de seguridad significativo. Además, se puede pensar en producir una flecha que jamás falle. De la figura 6-19 el esfuerzo límite para fatiga es de 60,000 psi. El diámetro mínimo requerido para evitar la falla por fatiga sería

$$60{,}000 \text{ psi} = \frac{(10.18)(96 \text{ plg})(12{,}500 \text{ lb})}{d^3}$$

$$d = 5.88 \text{ plg}$$

La selección de una flecha de un diámetro sólo un poco mayor hará menos probable que ocurra la falla por fatiga.

Naturalmente, otras consideraciones pueden ser importantes. Las altas temperaturas y un ambiente corrosivo son inherentes en la producción del cemento. Si la flecha se calienta o es atacada por el entorno corrosivo, la fatiga se acelera.

6-13 Aplicación de los ensayos de fatiga

A menudo los componentes se someten a condiciones de carga que no generan esfuerzos iguales a tensión que a compresión (figura 6-20). Por ejemplo, el esfuerzo máximo durante la compresión pudiera ser menor que el esfuerzo máximo a la tensión. En otros casos, la carga puede quedar entre esfuerzo de tensión máximo y mínimo; en este caso la curva de resistencia a la fatiga se presenta como amplitud del esfuerzo en función del número de ciclos para la falla. La *amplitud del esfuerzo* (σ_a) se define como la mitad de la diferencia entre los esfuerzos máximo y mínimo; el *esfuerzo medio* (σ_m) se define como el promedio entre los esfuerzos máximo y mínimo:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{máx} - \sigma_{mín}}{2} \tag{6-18}$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{máx} + \sigma_{mín}}{2} \tag{6-19}$$

Un esfuerzo de compresión es un esfuerzo "negativo". Por lo que, si el esfuerzo de tensión máximo es de 50,000 psi y el esfuerzo mínimo es un esfuerzo de compresión de 10,000 psi, la amplitud del esfuerzo es de [50,000 – (–10,000)]/2 = 30,000 psi y el esfuerzo medio de [50,000 + (10,000)]/2 = 20,000 psi.

Conforme aumenta el esfuerzo medio, deberá decrecer la amplitud del esfuerzo, a fin de que el material resista los esfuerzos aplicados. Esta situación se puede resumir mediante la relación de Goodman,

$$\sigma_a = \sigma_{fs}[1 - (\sigma_m/\sigma_T)], \tag{6-20}$$

donde $\sigma_{s\sigma}$ es la resistencia a la fatiga deseada y σ_T es la resistencia a la tensión del material. Por tanto, en una prueba a la fatiga de una viga en rotación típica, donde el esfuerzo medio es cero, se puede tolerar una amplitud relativamente grande de esfuerzo sin fatiga. Sin embargo, si se carga el ala de un aeroplano cerca de su esfuerzo de cedencia (alto σ_m), vibraciones de incluso pequeña amplitud pueden causar la iniciación y crecimiento de una grieta por fatiga.

Velocidad de crecimiento de las grietas En muchos casos, un componente pudiera no estar en peligro de falla, incluso con una grieta presente. Para estimar el tiempo de falla, resulta importante la velocidad de propagación de las grietas. La figura 6-21 muestra la velocidad de crecimiento de las grietas en función del rango del factor de intensidad de esfuerzo ΔK, que caracteriza la geometría de la grieta y la amplitud del esfuerzo. Por debajo de un ΔK de umbral, la grieta no crecerá; para intensidades de esfuerzo algo mayores, las grietas crecerán lentamente y, a intensidades de esfuerzos más altos, la grieta crecerá con una rapidez dada por

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^n \tag{6-21}$$

Finalmente, cuando ΔK es más alta, las grietas crecerán de una manera rápida e inestable hasta que ocurra la fractura.

La rapidez de crecimiento de las grietas se incrementa conforme ésta aumenta de tamaño, según lo establece el factor de intensidad de esfuerzo (ecuación 6-16):

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} = f\sigma_{max}\sqrt{\pi a} - f\sigma_{min}\sqrt{\pi a} = f\Delta\sigma\sqrt{\pi a} \tag{6-22}$$

Si no cambia el esfuerzo cíclico $\Delta\sigma$, entonces cuando la longitud a de la grieta aumenta, ΔK y la velocidad de crecimiento de la grieta da/dN se incrementan. Sin embargo, al usar esta expresión, se deberá observar que una grieta no se propaga durante la compresión. Por lo que, si $\sigma_{mín}$

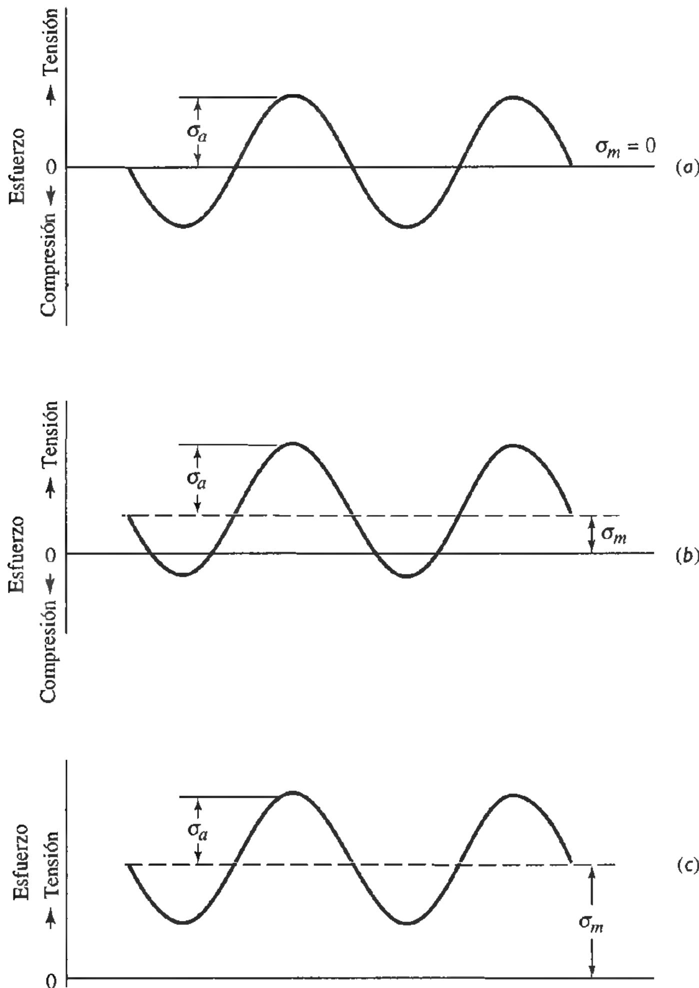


FIGURA 6-20 Ejemplos de esfuerzos cíclicos. (a) Esfuerzos iguales de tensión y de compresión, (b) esfuerzos de tensión mayores que de compresión, (c) todos los esfuerzos son de tensión.

es un esfuerzo de compresión, es decir menos de cero, entonces $\sigma_{mín}$ deberá definirse como igual a cero.

El conocimiento de la rapidez de crecimiento de las grietas es importante para el diseño de componentes y en la evaluación no destructiva para determinar si una grieta pone en eminente peligro la estructura. Una forma de resolver este problema sería estimando el número de ciclos requeridos antes de que ocurra la ruptura. Mediante la reorganización de la ecuación 6-21 y sustituyendo a ΔK

$$dN = \frac{1}{Cf^n \Delta\sigma^n \pi^{n/2}} \frac{da}{a^{n/2}}$$

Si se integra esta expresión desde el tamaño inicial de la grieta hasta el tamaño requerido para que la fractura ocurra, se encontrará que

$$N = \frac{2[(a_c)^{(2-n)/2} - (a_i)^{(2-n)/2}]}{(2-n)Cf^n \Delta\sigma^n \pi^{n/2}}, \tag{6-23}$$

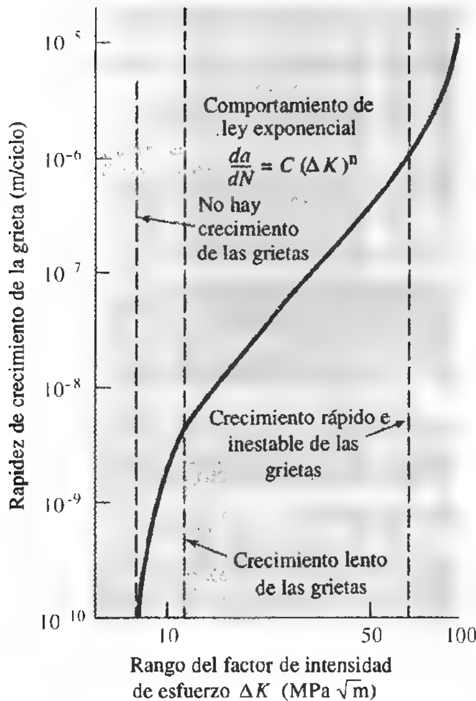


FIGURA 6-21 Crecimiento de las grietas en función del rango del factor de intensidad de esfuerzo, para un acero de alta resistencia. Para este acero, $C = 1.62 \times 10^{-12}$ y $n = 3.2$ para las unidades que se muestran.

donde a_i es el tamaño inicial del defecto y a_c es el tamaño crítico de la grieta para que ocurra falla catastrófica. Si se conocen las constantes n y C del material de la ecuación 6-21, se puede estimar el número de ciclos requeridos para un esfuerzo cíclico dado (ejemplo 6-10).

EJEMPLO 6-10 Diseño de una placa resistente a la fatiga

Una placa de acero de alta resistencia (figura 6-21) que tiene una tenacidad a la fractura en deformación plana de 80 MPa $\sqrt{m}$, se somete a un esfuerzo cíclico de 500 MPa a tensión y 60 MPa a compresión. La placa debe tener una vida de 10 años, aplicándose los esfuerzos cada 5 minutos. Diseñe un procedimiento de manufactura y ensayo que asegure que el componente dará el servicio pretendido.

SOLUCIÓN

Para diseñar la capacidad de fabricación y de ensayo, se debe determinar el tamaño máximo de las grietas o defectos que pueden originar la ruptura de la placa en un periodo de 10 años. El tamaño crítico de las grietas (a_c), utilizando la tenacidad a la fractura y el esfuerzo máximo, es,

$$K_{Ic} = f\sigma\sqrt{\pi a_c}$$
$$80 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} = (1)(500 \text{ MPa})\sqrt{\pi a_c}$$
$$a_c = 0.0081 \text{ m} = 8.1 \text{ mm}$$

El esfuerzo máximo es de 500 MPa; sin embargo, el esfuerzo mínimo es cero y no 60 MPa de compresión, ya que durante la compresión las grietas no se propagan. Por lo que $\Delta\sigma$ es

$$\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min} = 500 - 0 = 500 \text{ MPa}$$

Se necesita determinar el número mínimo de ciclos que debe resistir esta placa:

N = (1 ciclo/5 min)(60 min/h)(24 h/d)(365 d/año)(10 años)

N = 1,051,200 ciclos

Si se asume que $f = 1$ para todas las longitudes de grieta y se sabe que $C = 1.62 \times 10^{-12}$ y n = 3.2 en la ecuación 6-21, entonces

$$1{,}051{,}200 = \frac{2[(0.0081)^{(2-3.2)/2} - (a_i)^{(2-3.2)/2}]}{(2-3.2)(1.62 \times 10^{-12})(1)^{3.2}(500)^{3.2}\pi^{3.2/2}}$$

$$1{,}051{,}200 = \frac{2[18 - a_i^{-0.6}]}{(-1.2)(1.62 \times 10^{-12})(1)(4.332 \times 10^{8})(6.244)}$$

$$a_i^{-0.6} = 18 + 2764 = 2782$$

$$a_i = 1.82 \times 10^{-6} \text{ m} = 0.00182 \text{ mm para defectos en la superficie}$$

$$2a_i = 0.00364 \text{ mm para defectos internos}$$

El proceso de manufactura deberá producir defectos en la superficie menores a 0.00182 mm de profundidad. Además, se debe contar con ensayos no destructivos para asegurar que no estén presentes grietas que excedan esta longitud. ■

Efecto de la temperatura Conforme se incrementa la temperatura del material, se reducen tanto la vida a fatiga como el esfuerzo límite para fatiga. Además, un cambio cíclico en la temperatura provoca falla por fatiga térmica; cuando se calienta el material de manera no uniforme, algunas partes de la estructura se dilatarán más que otras. Esta expansión no uniforme introduce un esfuerzo en el interior del material y, cuando posteriormente la estructura se enfría y se contrae, se producirán esfuerzos de signo opuesto. Como consecuencia de los esfuerzos y las deformaciones inducidas térmicamente, puede ocurrir finalmente la falla por fatiga.

La frecuencia con la cual se aplica el esfuerzo también tiene influencia sobre el comportamiento a fatiga. En particular, los esfuerzos de alta frecuencia pueden causar que se calienten los materiales poliméricos; a una temperatura mayor, los polímeros fallarán más rápido.

6-14 Ensayo de termofluencia

Si se aplica un esfuerzo a un material que está a una temperatura elevada, éste puede estirarse y finalmente fallar, aun cuando el esfuerzo aplicado sea *menor* que el del esfuerzo de cedencia a dicha temperatura. La **deformación plástica** a alta temperatura se conoce como termofluencia.

Para determinar el comportamiento de un material, se utiliza el ensayo de **termofluencia**, en el cual se aplica un esfuerzo constante a una probeta calentada a alta temperatura. En cuanto se aplica el esfuerzo, la probeta se deforma elásticamente una pequeña cantidad ε_o (figura 6-22) que depende del esfuerzo aplicado y del módulo de elasticidad del material a esa temperatura.

Ascenso de las dislocaciones Las altas temperaturas permiten que las **dislocaciones** en el interior de un metal asciendan. En este caso; los átomos se mueven a uno y otro lado de la línea de dislocación debido al fenómeno de la difusión, haciendo que la dislocación se mueva en dirección perpendicular y no paralela al plano de deslizamiento (figura 6-23). La dislocación se escapa entonces de las imperfecciones de red, continuando su deslizamiento y causando una deformación adicional de la pieza, incluso ante bajos esfuerzos aplicados.

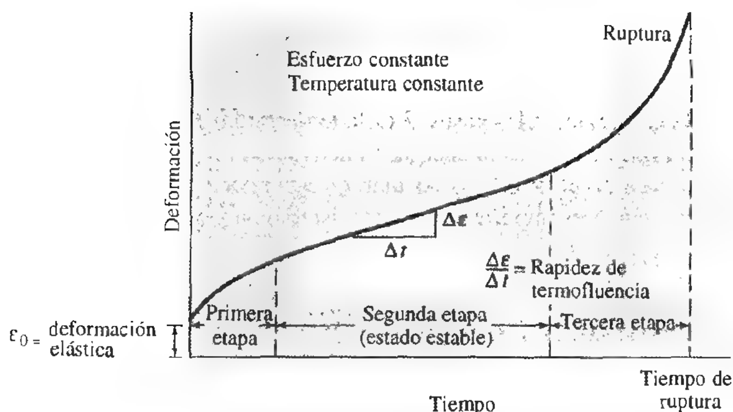


FIGURA 6-22 Curva típica de termofluencia mostrando la deformación producida en función del tiempo para un esfuerzo y una temperatura constante.

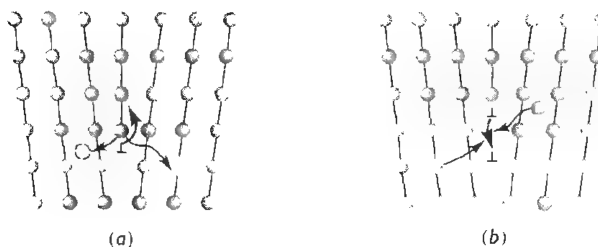


FIGURA 6-23 Las dislocaciones pueden ascender y alejarse de los obstáculos, cuando los átomos se apartan de la línea de dislocación para crear intersticios o para llenar vacancias (a) o cuando los átomos se fijan a la línea de dislocación creando vacancias o eliminando intersticios (b).

Termofluencia y tiempo de ruptura Durante el ensayo de termofluencia, la deformación o elongación se mide en función del tiempo y se grafica a fin de obtener la curva de termofluencia (figura 6-22). En la primera etapa de termofluencia de los metales, muchas dislocaciones ascienden venciendo obstáculos, se deslizan y contribuyen a la deformación. Finalmente, la rapidez a la cual las dislocaciones esquivan obstáculos es igual a la velocidad a la cual las dislocaciones son bloqueadas por otras imperfecciones. Esto lleva a una segunda etapa, de termofluencia en estado estable. La pendiente de la porción estable de la curva de termofluencia es la **rapidez de termofluencia**:

$$\text{Rapidez de termofluencia} = \frac{\Delta \text{ deformación}}{\Delta \text{ tiempo}} \qquad (6\text{-}24)$$

Finalmente, durante la tercera etapa de la termofluencia empieza el encuellamiento, el esfuerzo se incrementa y la muestra se deforma a una rapidez acelerada, hasta que ocurre la falla. El tiempo que se requiere para que esto ocurra es el **tiempo de ruptura**. Un esfuerzo más alto o una temperatura mayor reducen el tiempo de ruptura, incrementando la rapidez de termofluencia (figura 6-24).

La influencia combinada del esfuerzo aplicado y de la temperatura sobre la rapidez de termofluencia y sobre el tiempo de ruptura (t_r) sigue una relación de Arrhenius

$$\text{Rapidez de termofluencia} = C\sigma^n \exp(-Q_c/RT) \tag{6-25}$$

$$t_r = K\sigma^m \exp(Q_m/RT) \tag{6-26}$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura en grados Kelvin, y C, K, n, y m son constantes del material. Q_c es la energía de activación para la termofluencia y Q_r es la energía de activación para la ruptura. En particular, Q_c está relacionada con la energía de activación de autodifusión, cuando es importante el mecanismo de ascenso de las dislocaciones.

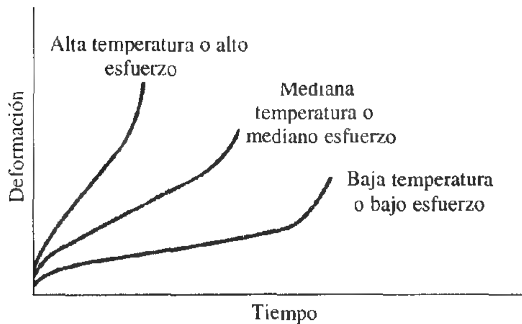


FIGURA 6-24 Efecto de la temperatura o del esfuerzo aplicado sobre la curva de termofluencia.

En los materiales cerámicos cristalinos, son de particular importancia otros factores, como el deslizamiento de bordes de grano y la nucleación de microgrietas. A menudo, en los bordes de grano está presente un material no cristalino, es decir vítreo; la energía de activación que se requiere para que se deforme el vidrio es baja, lo que lleva a una gran rapidez de termofluencia en comparación con materiales cerámicos totalmente cristalinos. Por la misma razón, la termofluencia ocurre a gran rapidez en vidrios cerámicos y en polímeros amorfos.

6-15 Uso de los datos de termofluencia

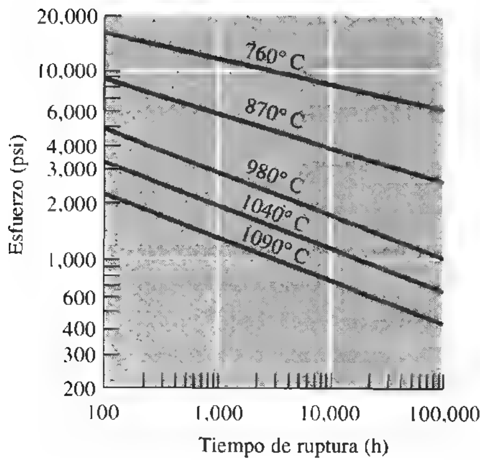
Las **curvas esfuerzo-ruptura** que se muestran en la figura 6-25(a) permiten estimar la vida esperada de un componente para una combinación esfuerzo y temperatura particular. El parámetro de **Larson-Miller,** que se ilustra en la figura 6-25(b), es el usado para condensar la relación-esfuerzo-temperatura tiempo de ruptura en una sola curva. El parámetro de Larson-Miller (L.M.) es

$$\text{L.M.} = (T/1000)(A + B \ln t), \tag{6-27}$$

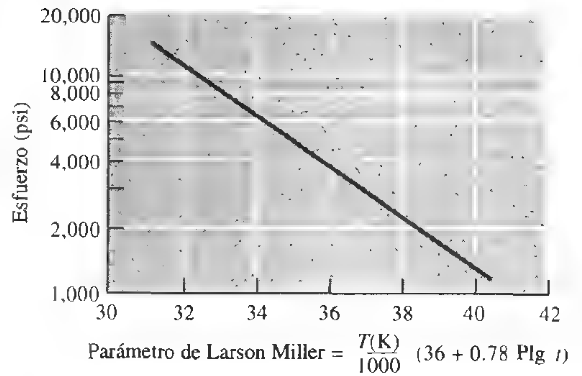
donde T está en grados Kelvin, t es el tiempo en horas, y A y B son constantes que dependen del material.

EJEMPLO 6-11 **Diseño de un eslabón para cadena**

Diseñe una cadena de hierro fundido dúctil (figura 6-26) para operar en un horno para ladrillos cerámicos. El horno tiene que operar sin ruptura durante 5 años a 600°C, con una carga aplicada de 5,000 lb.



(a)



(b)

FIGURA 6-25 Resultados de una serie de ensayos de termofluencia: (a) Curvas de esfuerzo-tiempo de ruptura para una aleación de hierro-cromo-níquel; (b) parámetro de Larson-Miller para el hierro fundido dúctil.

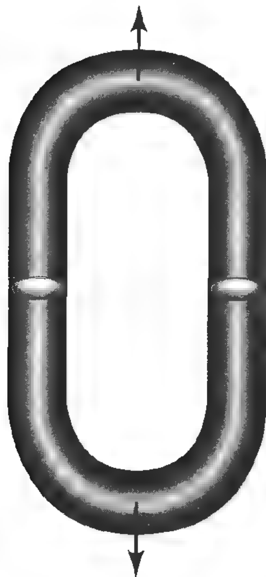


FIGURA 6-26 Boceto de un eslabón de cadena (para el ejemplo 6-11).

SOLUCIÓN

El parámetro de Larson-Miller para el hierro fundido dúctil es

$$\text{L.M.} = \frac{T(36 + 0.78 \text{ Plg } t)}{1000}$$

La cadena debe durar 5 años, es decir

$$t = (24 \text{ h/d})\ (365 \text{ d/año})\ (5 \text{ años}) = 43{,}800 \text{ h}$$

$$\text{L.M.} = \frac{(600 + 273)[36 + 0.78 \text{ Plg } (43{,}800)]}{1000} = 38.7$$

De la figura 6-25(b), el esfuerzo aplicado no debe ser más de 2000 psi.

El área transversal total de la cadena, requerida para soportar la carga de 5000 lb es

$$A = F/\sigma = \frac{5000 \text{ lb}}{2000 \text{ psi}} = 2.5 \text{ plg}^2$$

El área transversal de cada "mitad" del eslabón de hierro es entonces de 1.25 plg^2 y, suponiendo que se trata de una sección transversal circular

$$d^2 = (4/\pi)A = (4/\pi)(1.25) = 1.59$$

$$d = 1.26 \text{ plg}$$

■

RESUMEN

El comportamiento mecánico de los materiales se describe a través de sus propiedades mecánicas, que son resultado de ensayos simples e idealizados. Estos ensayos están diseñados para representar distintos tipos de condiciones de carga. Las propiedades de un material que aparecen reportadas en diversos manuales, son los resultados de estas pruebas. En consecuencia, se debe recordar siempre que los valores de los manuales son valores promedio, obtenidos a partir de pruebas ideales y, por tanto, deberán ser utilizados con cierta precaución.

- El ensayo de tensión describe la resistencia de un material a un esfuerzo aplicado lentamente. Entre las propiedades importantes están el esfuerzo de cedencia (el esfuerzo al cual el material empieza a deformarse de manera permanente), la resistencia a la tensión (el esfuerzo que corresponde a la carga máxima aplicada), el módulo de elasticidad (la pendiente de la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación), y el porcentaje de elongación, así como el porcentaje de reducción de área (siendo ambos medidas de la ductilidad del material).
- El ensayo de flexión se utiliza para determinar las propiedades a tensión de materiales frágiles. De ahí se puede obtener el módulo de elasticidad en flexión y la resistencia a la flexión (similar a la resistencia a la tensión).
- El ensayo de dureza mide la resistencia de un material a la penetración y da una medida de su resistencia al desgaste y a la abrasión. Comúnmente se utilizan varios ensayos de dureza, incluyendo los ensayos Rockwell y Brinell. A menudo la dureza se relaciona con otras propiedades mecánicas, particularmente con la resistencia a la tensión.
- El ensayo de impacto describe la respuesta de un material a una carga aplicada rápidamente. Los ensayos Charpy e Izod son típicos. La energía que se requiere para fracturar la probeta se mide y puede utilizarse como base de comparación de diversos materiales, probados bajo las mismas condiciones. Además, se puede determinar una temperatura de transición por encima de la cual el material fallará de manera dúctil, en vez de fallar de manera frágil.
- La tenacidad a la fractura describe la facilidad con la cual se propaga una grieta o defecto en un material. La tenacidad a la fractura medida en condiciones de deformación plana K_{Ic} es un resultado común de estas pruebas.
- El ensayo de fatiga permite comprender el comportamiento de un material cuando se le aplica un esfuerzo cíclico. Propiedades importantes incluyen el esfuerzo límite para fatiga (esfuerzo por debajo del cual nunca ocurrirá la ruptura), resistencia a la fatiga (el esfuerzo máximo para que la falla ocurra en un número dado de ciclos) y la vida en fatiga (número de ciclos que resistirá un material a un esfuerzo dado). También puede ayudar a determinar la vida en fatiga el conocer la rapidez de crecimiento de las grietas en el material.
- El ensayo de termofluencia proporciona información sobre la capacidad de un material para soportar cargas a altas temperaturas. La rapidez de termofluencia y el tiempo de ruptura son propiedades importantes obtenidas a partir de estos ensayos.

GLOSARIO

Ascenso Movimiento de una dislocación en sentido perpendicular al plano de deslizamiento. debido a la difusión de átomos provenientes de o que van a la línea de dislocación.

Carga Fuerza aplicada a un material durante un ensayo mecánico.

Curva esfuerzo-ruptura Método para reportar los resultados de una serie de ensayos de termofluencia, graficando el esfuerzo aplicado en función del tiempo de ruptura.

Deformación elástica Alteración del material que se recupera al eliminar la fuerza aplicada.

Deformación ingenieril Cantidad que se deforma un material por unidad de longitud en un ensayo de tensión.

Ductilidad Capacidad del material a deformarse de manera permanente sin romperse, cuando se le aplica una fuerza.

Deformación plástica Alteración permanente de un material al aplicársele una carga y después quitarla.

Deformación real Alteración del material, dada por $\varepsilon_t = \ln(l/l_0)$, producida en un material.

Elongación % Incremento porcentual total en la longitud de una probeta durante un ensayo de tensión.

Ensayo de dureza Mide la resistencia de un material a la penetración causada por un objeto puntiagudo. Los ensayos de dureza comunes son el ensayo Brinell, el ensayo Rockwell, el ensayo Knoop y el ensayo Vickers.

Ensayo de fatiga Mide la resistencia de un material a fatiga, cuando se aplica de manera cíclica un esfuerzo por debajo del esfuerzo de cedencia.

Ensayo de flexión Aplicación de una fuerza en el centro de una barra soportada en cada uno de sus extremos, para determinar la resistencia del material a una carga estática o aplicada lentamente. Típicamente se utiliza en el caso de materiales frágiles.

Energía de impacto Energía requerida para fracturar una probeta estándar cuando la carga se aplica súbitamente.

Ensayo de impacto Mide la capacidad de un material para absorber la aplicación súbita de una carga sin romperse. El ensayo Charpy es muy común.

Ensayo de tensión Mide la respuesta de un material a una fuerza uniaxial aplicada lentamente. De ahí se obtiene el esfuerzo de cedencia, la resistencia a la tensión, el módulo de elasticidad y la ductilidad del material.

Esfuerzo de cedencia Esfuerzo aplicado a un material que apenas comienza a crear una deformación plástica permanente.

Esfuerzo de cedencia convencional Medida del esfuerzo de cedencia que se obtiene de manera gráfica y que describe el esfuerzo que genera una cantidad específica de deformación plástica.

Esfuerzo ingenieril La carga o fuerza aplicada dividida entre el área de la sección transversal original del material.

Esfuerzo real La carga dividida entre el área real de la sección transversal de la probeta a dicha carga.

Ensayo de termofluencia Mide la resistencia de un material en función de deformación y falla, cuando está a una temperatura elevada y sujeto a una carga estática por debajo de su esfuerzo de cedencia.

Ley de Hooke Relación entre el esfuerzo y la deformación en la porción elástica de la curva esfuerzo-deformación.

Límite de esfuerzo para fatiga Esfuerzo por debajo del cual un material no fallará en un ensayo de fatiga.

Mecánica de la fractura Estudio de la capacidad de un material para soportar esfuerzos en presencia de un defecto o grieta.

Módulo de elasticidad También llamado Módulo de Young, es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica.

Módulo en flexión Módulo de elasticidad calculado a partir de los resultados de un ensayo de flexión. Pendiente de la curva esfuerzo-deflexión.

Módulo de resilencia Máxima energía elástica absorbida por un material al aplicársele una carga.

Reducción de área (%) Disminución total porcentual del área de la sección transversal de una probeta durante un ensayo de tensión.

Rapidez de termofluencia Velocidad a la cual el material se deforma al aplicársele un esfuerzo a alta temperatura.

Relación de Poisson Relación entre la deformación lateral y longitudinal en la región elástica.

Relación de fatiga Esfuerzo límite para fatiga dividido entre la resistencia a la tensión del material. La relación en muchos metales ferrosos es de aproximadamente 0.5.

Resistencia a la fatiga Esfuerzo requerido para causar falla por fatiga en un número dado de ciclos, como por ejemplo, 500 millones de ciclos.

Resistencia a la flexión Esfuerzo requerido para fracturar una probeta en un ensayo de flexión. También conocido como módulo de ruptura.

Resistencia a la tensión Esfuerzo que corresponde a la carga máxima en un ensayo de tensión.

Rigidez Medida cualitativa de la deformación elástica producida en un material. Un material rígido tiene un módulo de elasticidad elevado.

Sensibilidad a las muescas Mide el efecto de una muesca, rayadura u otra imperfección en las propiedades de un material como su tenacidad o su esfuerzo límite para fatiga.

Temperatura de transición Grado térmico por debajo del cual un material se comporta de manera frágil en un ensayo de impacto.

Tenacidad Medida cualitativa de las propiedades de impacto de un material. Un material que resiste la ruptura por impacto se dice que es tenaz.

Tenacidad a la fractura Resistencia de un material a la falla en presencia de un defecto o grieta.

Tiempo de ruptura Periodo requerido para que falle una muestra por termofluencia a una temperatura y esfuerzo particular.

Parámetro de Larson-Miller Parámetro utilizado para relacionar el esfuerzo, la temperatura y el tiempo de ruptura en la termofluencia.

Vida a fatiga Número de ciclos posibles bajo un esfuerzo particular, antes de que el material falle por fatiga.

Zona de estricción Deformación local en una probeta sometida a tensión. La estricción se inicia en el punto de tensión.

PROBLEMAS

6-1 A un alambre de níquel de 0.15 plg de diámetro con un esfuerzo de cedencia de 45,000 psi y una resistencia a la tensión de 55,000 psi se le aplica una fuerza de 850 libras. Determine

(a) si el alambre se deformará plásticamente

(b) si el alambre sufrirá encuellamiento.

6-2 A una barra de hierro de 10×20 mm con esfuerzo de cedencia de 400 MPa y una resistencia a la tensión de 480 MPa se le aplica una fuerza de 100,000 N. Determine

(a) si la barra se deformará plásticamente
(b) si la barra sufrirá encuellamiento.

6-3 Calcule la fuerza máxima que puede soportar una varilla de 0.2 plg de diámetro de Al_2O_3, con un esfuerzo de cedencia de 35,000 psi, sin deformación plástica. Exprese su respuesta en libras y en newtons.

6-4 Una fuerza de 20,000 N sobre una barra de magnesio de 1 × 1 cm causará su alargamiento de 10 cm a 10.045 cm. Calcule el módulo de elasticidad, tanto en GPa como en psi.

6-5 Las dimensiones de una barra de polímero son 1 × 2 × 15 plg. El polímero tiene un módulo de elasticidad de 600,000 psi ¿Qué fuerza se requerirá para alargar elásticamente la barra hasta 15.25 plg?

6-6 Una placa de aluminio de 0.5 cm de espesor debe resistir una fuerza de 50,000 N sin deformación permanente. Si el aluminio tiene un esfuerzo de cedencia de 125 MPa, ¿cuál es el ancho mínimo de la placa?

6-7 Una varilla de cobre de 3 plg de diámetro tiene que ser reducida a 2 plg de diámetro, haciéndola pasar por una abertura. Para tomar en consideración la deformación elástica, ¿cuál deberá ser el diámetro de la abertura? El módulo de elasticidad del cobre es de 17×10^6 psi y su esfuerzo de cedencia es de 40,000 psi.

6-8 Una hoja de magnesio de 0.15 cm de espesor, 8 cm de ancho y 5 m de largo debe estirarse hasta una longitud final de 6.2 m. ¿Cuál será la longitud de la hoja antes de que se libere el esfuerzo aplicado? El módulo de elasticidad del magnesio es de 45 GPa y su esfuerzo de cedencia es de 200 MPa.

6-9 Un cable de acero de 1.25 plg de diámetro y de 50 pies de largo debe levantar una carga de 20 ton. ¿Cuál será la longitud del cable durante el levantamiento? El módulo de elasticidad del acero es 30×10^6 psi.

6-10 Los siguientes datos fueron reunidos a partir del ensayo estándar de tensión en una probeta de 0.505 plg de diámetro de una aleación de cobre:

Carga (lb)	Longitud calibrada (plg)
0	2.00000
3,000	2.00167
6,000	2.00333
7,500	2.00417
9,000	2.0090
10,500	2.040
12,000	2.26
12,400	2.50 (carga máxima)
11,400	3.02 (fractura)

Después de la fractura, la longitud calibrada de la muestra es de 3.014 plg y su diámetro de 0.374 plg. Grafique los datos y calcule
(a) el esfuerzo de cedencia convencional al 0.2%,
(b) la resistencia a la tensión,
(c) el módulo de elasticidad,
(d) la elongación (%),
(e) la reducción de área (%),
(f) el esfuerzo ingenieril a la fractura,
(g) el esfuerzo real a la fractura, y
(h) el módulo de resilencia.

6-11 Los siguientes datos fueron obtenidos del ensayo de tensión de una probeta de 0.4 plg de diámetro de cloruro de polivinilo.

Carga (lb)	Longitud calibrada (plg)
0	2.00000
300	2.00746
600	2.01496
900	2.02374
1200	2 032
1500	2.046
1660	2.070 (carga máxima)
1600	2.094
1420	2.12 (fractura)

Después de la fractura, la longitud calibrada es de 2.09 plg y el diámetro es de 0.393 plg. Grafique los datos y calcule
(a) el esfuerzo de cedencia convencional al 0.2%,
(b) la resistencia a la tensión,
(c) el módulo de elasticidad,
(d) la elongación,
(e) la reducción en área,
(f) el esfuerzo ingenieril a la fractura,
(g) el esfuerzo real a la fractura, y
(h) el módulo de resilencia.

6-12 Los datos siguientes fueron obtenidos a partir del ensayo de tensión de una probeta de 12 mm de diámetro de magnesio:

Carga (N)	Longitud calibrada (mm)
0	30.0000
5,000	30.0296
10,000	30.0592
15,000	30.0888
20,000	30.15
25,000	30.51
26,500	30.90
27,000	31.50 (carga máxima)
26,500	32.10
25,000	32.79 (fractura)

Después de la fractura, la longitud calibrada es de 32.61 mm y el diámetro es de 11.74 mm. Grafique los datos y calcule
(a) el esfuerzo de cedencia convencional al 0.2%,
(b) la resistencia a la tensión,
(c) el módulo de elasticidad,
(d) la elongación,
(e) la reducción de área,
(f) el esfuerzo ingenieril,
(g) el esfuerzo real a la fractura, y
(h) el módulo de resilencia.

6-13 Los datos siguientes fueron obtenidos a partir del ensayo de tensión de una probeta de 20 mm de diámetro de un hierro fundido dúctil.

Carga (N)	Longitud calibrada (mm)
0	40.0000
25,000	40.0185
50,000	40.0370
75,000	40.0555
90,000	40.20
105,000	40.60
120,000	41.56
131,000	44.00 (carga máxima)
125,000	47.52 (fractura)

Después de la fractura, la longitud calibrada es de 47.42 mm y el diámetro es de 18.35 mm. Grafique los datos y calcule
(a) el esfuerzo de cedencia convencional al 0.2%,
(b) la resistencia a la tensión,
(c) el módulo de elasticidad,
(d) la elongación, (e) la reducción de área,
(f) el esfuerzo ingenieril a la fractura,
(g) el esfuerzo real a la fractura, y
(h) el módulo de resilencia.

6-14 Una barra de Al_2O_3 que tiene 0.25 plg de espesor, 0.5 plg de ancho y 9 plg de largo es probada en un aparato de flexión de tres puntos, con los soportes localizados a una distancia de 6 plg. La deflexión en la parte central de la barra se mide en función de la carga aplicada. Los datos aparecen a continuación. Determine la resistencia a la flexión y el módulo en flexión.

6-15 Una barra de titanio de 0.4 plg de diámetro y 12 plg de largo tiene un esfuerzo de cedencia de 50,000 psi, un módulo de elasticidad de 16×10^6 psi y una relación de Poisson de 0.30. Determine la longitud y el diámetro de la barra cuando se le haya aplicado una carga de 500 libras.

Fuerza (lb)	Deflexión (plg)
14.5	0.0025
28.9	0.0050
43.4	0.0075
57.9	0.0100
86.0	0.0149 (fractura)

6-16 Cuando se aplica una carga de tensión a una barra de cobre de 1.5 cm de diámetro, el diámetro queda reducido a 1.498 cm. Determine la carga aplicada, utilizando los datos de la tabla 6 3.

6-17 Se lleva a cabo un ensayo de flexión de tres puntos en un bloque de ZrO_2 que tiene 8 plg de largo, 0.50 plg de ancho, 0.25 plg de espesor y apoyado sobre dos soportes separados 4 plg entre sí. Cuando se le aplica una fuerza de 400 lb, la muestra se flexiona 0.037 plg y se rompe. Calcule
(a) la resistencia a la flexión
(b) el módulo en flexión, suponiendo que no ocurre deformación plástica.

6-18 Se efectúa un ensayo de flexión de tres puntos en un bloque de carburo de silicio que tiene 10 cm de largo, 1.5 cm de ancho y 0.6 cm de espesor, y que está apoyado en dos soportes separados 7.5 cm. La muestra se rompe cuando se registra una flexión de 0.09 mm. El módulo en flexión del carburo de silicio es de 480 GPa. Suponga que no ha ocurrido deformación plástica. Calcule
(a) la fuerza que causó la fractura y
(b) la resistencia a la flexión.

6-19 Un polímero termoestable reforzado con esferitas de vidrio debe flexionarse 0.5 mm al aplicársele una fuerza de 500 N. La pieza de polímero tiene un ancho de 2 cm, un espesor de 0.5 cm y 10 cm de largo. Si el módulo en flexión es de 6.9 GPa, determine la distancia mínima entre soportes. ¿Se fracturará el polímero si su resistencia a la flexión es de 85 MPa? Suponga que no ocurre deformación plástica.

6-20 El módulo en flexión de la alúmina es 45×10^6 psi y su resistencia a la flexión 46,000 psi. Una barra de alúmina de un espesor de 0.3 plg, 1.0 plg de ancho y 10 plg de largo se coloca en soportes separados 7 plg. Determine la deflexión en el momento en que se rompe la barra, suponiendo que no ocurra deformación plástica.

6-21 Una medición de la dureza Brinell, utilizando un penetrador de 10 mm de diámetro y una carga de 500 kg, produce una penetración de 4.5 mm en una placa de aluminio. Determine el número de dureza Brinell (HB) del metal.

6-22 Cuando se aplica una carga de 3000 kg a una esfera de 10 mm de diámetro en la prueba Brinell en un acero, se produce una penetración de 3.1 mm. Estime la resistencia a la tensión del acero.

6-23 Los datos que siguen fueron obtenidos de una serie de ensayos de impacto Charpy efectuados sobre cuatro aceros, cada uno de ellos con un contenido distinto de magnesio. Grafique los datos y determine

(a) la temperatura de transición (determinada como la media de las energías absorbidas en las regiones dúctil y frágil), y

(b) la temperatura de transición (definida como la temperatura que proporcionan 50 J de energía absorbida).

Grafique la temperatura de transición en función del contenido de manganeso y analice el efecto de dicho elemento sobre la tenacidad del acero. ¿Cuál sería el contenido de manganeso mínimo posible en el acero si una pieza fabricada con él debe utilizarse a 0°C?

Temperatura de ensayo °C	Energía de impacto (J)			
	0.30% Mn	0.39% Mn	1.01 % Mn	1.55% Mn
−100	2	5	5	15
−75	2	5	7	25
−50	2	12	20	45
−25	10	25	40	70
0	30	55	75	110
25	60	100	110	135
50	105	125	130	140
75	130	135	135	140
100	130	135	135	140

6-24 Los datos siguientes se obtuvieron a partir de una serie de pruebas de impacto Charpy efectuadas sobre cuatro hierros fundidos dúctiles, cada uno con un contenido de silicio diferente. Grafique los datos y determine

(a) la temperatura de transición (definida como la media de la energía absorbida en las regiones dúctil y frágil) y

(b) la temperatura de transición (definida como la temperatura que proporciona 10 J de energía absorbida).

Grafique la temperatura de transición en función del contenido de silicio y analice el efecto de éste en la tenacidad del hierro fundido. ¿Cuál sería el contenido máximo de silicio permisible en el hierro fundido, si una pieza debe ser utilizada a 25°C?

Temperatura de ensayo °C	Energía de impacto (J)			
	2.55% Si	2.85% Si	3.25% Si	3.63% Si
−50	2.5	2.5	2	2
−25	3	2.5	2	2
0	6	5	3	2.5
25	13	10	7	4
50	17	14	12	8
75	19	16	16	13
100	19	16	16	16
125	19	16	16	16

6-25 A menudo se recomiendan metales CCC para su uso a bajas temperaturas, particularmente cuando se esperan cargas de impacto inesperadas en la pieza. Explique.

6-26 Una pieza de acero puede fabricarse mediante metalurgia de polvos (compactando partículas de polvo de hierro y sinterizándolas para producir un sólido), o mediante maquinado a partir de un bloque de acero sólido. ¿Cuál de las piezas se espera tenga la tenacidad más alta? Explique.

6-27 Varias aleaciones de aluminio-silicio tienen una estructura que incluye placas frágiles de silicio con bordes agudos en una matriz más blanda y dúctil del aluminio. ¿Esperaría usted que estas aleaciones fueran sensibles a las muescas en una prueba de impacto? ¿Esperaría usted que estas aleaciones tuvieran una buena tenacidad? Explique sus respuestas.

6-28 La alúmina Al_2O_3 es un material cerámico frágil con baja tenacidad. Suponga que dentro de la alúmina se tienen fibras de carburo de silicio SiC, otro cerámico frágil de baja tenacidad. ¿Afectaría la tenacidad del compuesto de matriz cerámica? Explique. (Estos materiales se analizarán en capítulos posteriores.)

6-29 Un compuesto de matriz cerámico contiene defectos internos tan grandes como 0.001 cm de longitud. La tenacidad a la fractura en deformación plana del compuesto es 45 $MPa\sqrt{m}$ y la resistencia a la tensión es 550 MPa. ¿Hará el esfuerzo que falle el compuesto antes de que se alcance la resistencia a la tensión? Suponga que $f = 1$.

6-30 Una aleación de aluminio tiene una tenacidad a la fractura en deformación plana de 25,000 $psi\sqrt{plg}$ y falla cuando se le aplica un esfuerzo de 42,000 psi. La observación del área de fractura indica que la fractura

se inició en la superficie de la pieza. Estime el tamaño de la falla que inició la fractura. Suponga que $f = 1.1$.

6-31 Un polímero que contiene defectos internos de 1 mm de longitud falla a un esfuerzo de 25 MPa. Determine la tenacidad a la fractura en deformación plana del polímero. Suponga que $f = 1$.

6-32 Una pieza de material cerámico de una turbina a chorro tiene un esfuerzo de cedencia de 75,000 psi y una tenacidad a la fractura en deformación plana de 5000 psi$\sqrt{\text{plg}}$. A fin de asegurarse de que la pieza no falle, es necesario asegurarse que el esfuerzo aplicado máximo sea sólo la tercera parte del esfuerzo de cedencia. Se utiliza un ensayo no destructivo que detectará cualquier defecto interno mayor de 0.05 plg de largo. Suponiendo que $f = 1.4$, ¿tendrá el ensayo no destructivo la sensibilidad requerida? Explique.

6-33 Una probeta cilíndrica de acero para herramienta, con 6 plg de largo y 0.25 plg de diámetro se mantiene girando como una viga en voladizo y debe diseñarse de tal forma que nunca ocurra la ruptura. Suponiendo que los esfuerzos máximos a la tensión y a la compresión son iguales, determine la carga máxima que se puede aplicar en el extremo de la viga (figura 6-19).

6-34 Una barra de un polímero acetal de 2 cm de diámetro y 20 cm de longitud (figura 6-27) está cargada en uno de sus extremos y se espera que dure un millón de ciclos de carga con esfuerzos máximos iguales a la tensión y a la compresión. ¿Cuál es la carga máxima permisible que se puede aplicar?

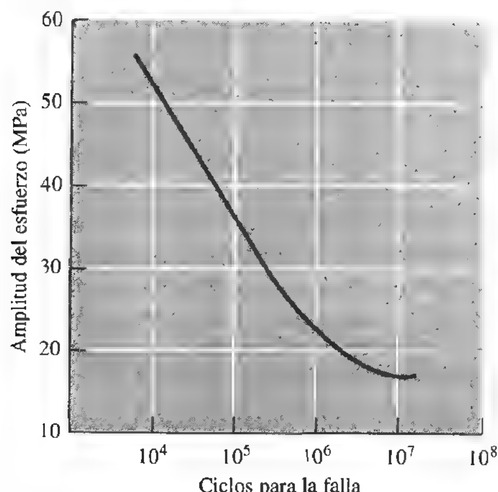


FIGURA 6-27 Curva amplitud de esfuerzo-número de ciclos por fallo por fatiga para un polímero acetal (para los problemas 6-34, 6-36 y 6-37).

6-35 Se debe ejercer una carga cíclica de 1500 libras en el extremo de una viga de aluminio de 10 plg de largo (figura 6-19). La barra debe durar por lo menos 10^6 ciclos. ¿Cuál es el diámetro mínimo de la barra?

6-36 Una barra cilíndrica de polímero acetal de 20 cm de largo y 1.5 cm de diámetro se sujeta a una carga vibratoria con una frecuencia de 500 vibraciones por minuto, con una carga de 50 N. ¿Cuántas horas durará la pieza antes de romperse? (figura 6-27).

6-37 Suponga que se desea producir una pieza del polímero acetal que se muestra en la figura 6-27 para que dure un millón de ciclos bajo condiciones que lo someten a esfuerzos de compresión y tensión iguales. ¿Cuál es la resistencia a la fatiga, o la amplitud máxima del esfuerzo, que se requiere? ¿Cuál es serán los esfuerzos máximo, mínimo y el medio de la pieza durante su uso? ¿Qué efecto tendrá la frecuencia de la aplicación del esfuerzo en sus respuestas? Explique.

6-38 El acero de alta resistencia de la figura 6-21 se somete a un esfuerzo cíclico de 200 revoluciones por minuto entre 600 MPa y 200 (ambos de tensión). Calcule la rapidez de crecimiento de una grieta desde la superficie cuando llega a una longitud de 0.2 mm tanto en m/ciclos como en m/s. Suponga que $f = 1.2$.

6-39 El acero de alta resistencia de la figura 6-21, que tiene una tenacidad a la fractura crítica de 80 MPa$\sqrt{\text{m}}$, se somete a un esfuerzo cíclico que va desde –900 MPa (compresión) hasta +900 MPa (tensión). La pieza debe durar 10^5 ciclos antes de que ocurra la falla. Suponga que $f = 1$. Calcule

(a) el tamaño de la grieta en la superficie requerida para que ocurra la falla y

(b) el tamaño más grande inicial de grieta en la superficie que permitirá que esto ocurra.

6-40 El polímero acrílico a partir del cual se obtuvo la figura 6-28 tiene una tenacidad a la fractura crítica de 2 MPa$\sqrt{\text{m}}$. Se somete a un esfuerzo cíclico entre –10 y +10 MPa. Calcule la rapidez de crecimiento de una grieta desde la superficie cuando llegue a una longitud de 5×10^{6} m si $f = 1.3$.

6-41 Calcule las constantes C y n de la ecuación 6-21 para la velocidad de crecimiento de grietas de un polímero acrílico (figura 6-28).

6-42 El polímero acrílico a partir del cual se obtuvo la figura 6-28 se somete a un esfuerzo cíclico entre 15 y 0 MPa. Las grietas en la superficie más grandes detectadas inicialmente mediante ensayos no destructivos tienen 0.001 mm de longitud. Si la tenacidad a la frac-

tura crítica del polímero es de 2 MPa$\sqrt{m}$, calcule el número de ciclos requeridos antes de que ocurra la falla. Suponga que $f = 1.2$. (Sugerencia: utilice los resultados del problema 6-41.)

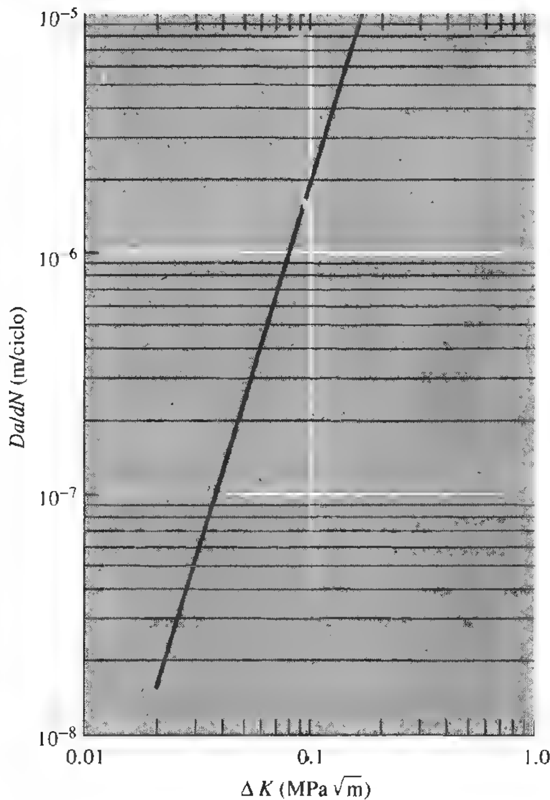


FIGURA 6-28 Rapidez de crecimiento de grietas de un polímero acrílico (para los problemas 6-40, 6-41 y 6-42).

6-43 Verifique que la integración de $da/dN = C(\Delta K)^n$ nos dará la ecuación 6-23.

6-44 La energía de activación para la autodifusión en el cobre es de 49,300 cal/mol. Una muestra de cobre fluye térmicamente a 0.002 plg/plg · h cuando se le aplica un esfuerzo de 15,000 psi a 600°C. Si la rapidez de termofluencia del cobre depende de la autodifusión, determine la rapidez de termofluencia, si la temperatura es de 800°C.

6-45 Cuando se le aplica un esfuerzo de 20,000 psi a un material calentado a 900°C, la ruptura ocurre en 25,000 h. Si la energía de activación para la ruptura es de 35,000 cal/mol, determine el tiempo de ruptura si la temperatura se reduce hasta 800°C.

6-46 Los siguientes datos se obtuvieron a partir de un ensayo a la termofluencia para una muestra que tenía una longitud calibrada inicial de 2.0 plg y un diámetro inicial de 0.6 plg. El esfuerzo inicial aplicado al material fue de 10,000 psi. El diámetro de la muestra después de la fractura es de 0.52 plg.

Longitud calibrada (plg)	Tiempo (h)
2.004	0
2.01	100
2.02	200
2.03	400
2.045	1000
2.075	2000
2.135	4000
2.193	6000
2.23	7000
2.30	8000 (fractura)

Determine
(**a**) la carga aplicada a la probeta durante el ensayo,
(**b**) el tiempo aproximado durante el cual ocurre termofluencia lineal,
(**c**) la rapidez de termofluencia en plg/plg · h y en %/h, y
(**d**) el esfuerzo real que actúa sobre la muestra al momento de la ruptura.

6-47 Un acero inoxidable se mantiene a 705°C bajo diferentes cargas. Se obtienen los siguientes datos:

Esfuerzo aplicado (MPa)	Tiempo de ruptura (h)	Rapidez de termofluencia (%/h)
106.9	1200	0.022
128.2	710	0.068
147.5	300	0.201
160.0	110	0.332

Determine los exponentes n y m de las ecuaciones 6-25 y 6-26 que describen la dependencia de la rapidez de termofluencia y del tiempo de ruptura sobre el esfuerzo aplicado.

6-48 Utilizando los datos de la figura 6-25(a) para una aleación de hierro-cromo-níquel, determine la energía de activación Q_r y la constante m para la ruptura, en el rango de temperaturas de 980 a 1090°C.

6-49 Una barra de 1 plg de diámetro de una aleación de hierro-cromo-níquel se somete a una carga de 2500 lb. ¿Cuántos días durará la barra sin romperse a 980°C? [Figura 6-25(a).]

6-50 Una barra de 5 × 20 mm de aleación hierro-cromo-níquel debe operar a 1040°C durante 10 años sin romperse. ¿Cuál es la carga máxima que se puede aplicar? [figura 6-25(a)].

6-51 Una aleación de hierro-cromo-níquel debe soportar una carga de 1500 lb a 760°C durante 6 años. Calcule el diámetro mínimo de la barra [figura 6-25(a)].

6-52 Una barra de 1.2 plg de diámetro de una aleación de hierro-cromo-níquel debe operar durante 5 años bajo una carga de 4000 lb. ¿Cuál es la temperatura máxima de operación? [figura 6-25(a)].

6-53 Una barra de hierro fundido dúctil de 1 plg × 2 plg debe operar durante 9 años a 650°C. ¿Cuál es la carga máxima que se puede aplicar? [figura 6-25(b)]

6-54 Una barra de hierro fundido dúctil debe operar con un esfuerzo de 6000 psi por un año. ¿Cuál es la temperatura máxima permisible? [figura 6-25(b)]



Problemas de diseño

6-55 Un gancho (figura 6-29) debe diseñarse para levantar contenedores de mineral en una mina, utilizando un material no ferroso (no basado en el hierro). Se utiliza un material no ferroso porque el hierro y el acero pueden causar una chispa y encender gases explosivos dentro de la mina. El gancho debe soportar una carga de 25,000 lb, y debe utilizarse un factor de seguridad del 50%. Se ha determinado que la sección transversal indicada como "?" es el área más crítica; todo el resto del dispositivo ya está bien sobrediseñado. Determine los requerimientos de diseño para este dispositivo y, con base en los datos de propiedades mecánicas de los capítulos 13 y 14, y en los precios de los metales dados en la tabla 13-1, diseñe el gancho y seleccione un material económico para el mismo.

6-56 Una varilla de soporte para el tren de aterrizaje de un avión privado está sujeta a una carga a la tensión durante el aterrizaje. Se prevén cargas tan altas como 40,000 lb. Dado que esta varilla es crucial y su falla podría llevar a pérdida de vidas, la varilla debe diseñarse con un factor de seguridad del 75% (esto es, diseñada de forma que la varilla sea capaz de soportar cargas cuatro veces mayores de lo esperado). La operación del sistema también produce cargas que pudieran inducir la generación de grietas en la varilla. El equipo de ensayo no destructivo puede detectar cualquier grieta mayor de 0.02 plg de profundidad. Con base en los materiales que se dan en la tabla 6-6, diseñe la varilla de soporte y su material, y justifique su respuesta.

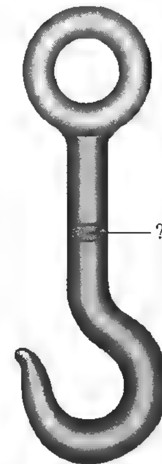


FIGURA 6-29 Gancho (para el problema 6-55).

6-57 Una flecha giratoria ligera para una bomba de un avión nacional aerospacial debe diseñarse para soportar una carga cíclica de 15,000 lb durante su servicio. El esfuerzo máximo es el mismo tanto en la tensión como en la compresión. El esfuerzo límite para fatiga o las resistencias a la fatiga para varios materiales candidatos se muestran a continuación. Diseñe la flecha, incluyendo el material adecuado, y justifique su solución.

Material	Esfuerzo límite para fatiga/ Resistencia a la fatiga (MPa)
Aleación Al-Mn	110
Aleación Al-Mg-Zn	225
Aleación Cu-Be	295
Aleación Mg-Mn	80
Aleación de Be	180
Aleación de Tungsteno	320

6-58 Una barra de hierro fundido dúctil debe soportar una carga de 40,000 lb en un horno de tratamiento térmico, que se utiliza para la fabricación de hierro fundido maleable. La barra se localiza en un punto continuamente expuesto a 500°C. Diseñe la barra de forma que pueda operar por lo menos durante 10 años sin falla.

CAPÍTULO 7

Endurecimiento por deformación y recocido

7-1 Introducción

En este capítulo se analizarán tres temas principales: *el trabajo en frío*, mediante el cual una aleación simultáneamente se deforma y endurece; *el trabajo en caliente,* mediante el cual una aleación es deformada a altas temperaturas sin endurecerse; y el *recocido*, durante el cual los efectos del endurecimiento causados por el trabajo en frío son eliminados o modificados mediante un tratamiento térmico. El endurecimiento que obtenemos mediante el trabajo en frío, que se genera al incrementar el número de dislocaciones, se conoce como **endurecimiento por deformación** o **endurecimiento por trabajado mecánico.** Al controlar estos procesos de deformación y de tratamiento térmico, se puede darle al material una forma utilizable, y aún así mejorar y controlar sus propiedades.

Los temas que se analizan en este capítulo corresponden particularmente a los metales y las aleaciones. El endurecimiento por deformación, obtenido mediante la multiplicación de dislocaciones, requiere que el material sea dúctil. Materiales frágiles como los cerámicos, por tanto, no responden bien al endurecimiento por deformación. Mostraremos que la deformación de los polímeros termoplásticos producen a veces un efecto de endurecimiento; sin embargo, en los polímeros el mecanismo de endurecimiento por deformación es totalmente distinto.

7-2 Relación del trabajo en frío con la curva esfuerzo-deformación

En la figura 7-1(a) se muestra una curva esfuerzo-deformación de un material dúctil. Si se aplica un esfuerzo σ_1 superior al límite elástico, se causa una deformación permanente, es decir una deformación ε_1, que se conservará al desaparecer el esfuerzo. Si se toma una muestra del metal que ha sido sujeto al esfuerzo σ_1 y se vuelve a probar, se obtiene la curva esfuerzo-deformación de la figura 7-1(b). Dicha muestra tendría un límite elástico en σ_1, una resistencia más alta a la tensión y una ductilidad menor. Al continuar aplicando esfuerzo hasta llegar a σ_2 y, en seguida eliminar el esfuerzo y volver a probar el metal, el nuevo límite elástico será σ_2. Cada vez que se aplique un esfuerzo más alto, se incrementarán tanto el límite elástico como la resistencia a la tensión y la ductilidad se reducirá. Si se sigue endureciendo el metal hasta que se igualen el límite elástico, la resistencia a la tensión y la resistencia a la ruptura, y que ya no exista ductilidad [figura 7-1(c)], en este punto, ya no será posible volver a deformar el metal.

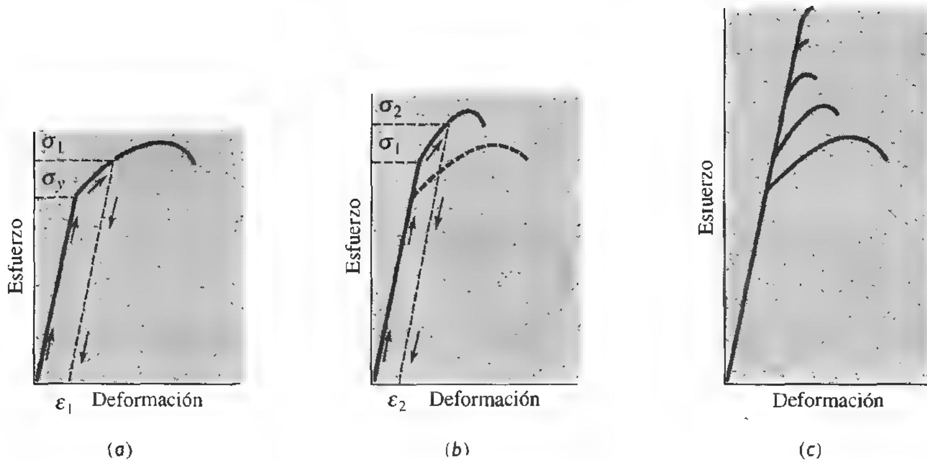


FIGURA 7-1 Desarrollo del endurecimiento por deformación a partir del diagrama esfuerzo-deformación. (a) Se sujeta una muestra a un esfuerzo que excede el límite elástico antes de que desaparezca el esfuerzo. (b) Ahora la muestra tiene un límite elástico y una resistencia a la tensión más altas, pero menor ductilidad. (c) Repitiendo este procedimiento, la resistencia se seguirá incrementando y la ductilidad reduciéndose, hasta que la aleación se vuelva muy frágil.

Aplicando un esfuerzo que sobrepase el límite elástico original del metal, hemos **endurecido por esfuerzo**, es decir, se ha **trabajado en frío** el metal, y al mismo tiempo se deformó haciendo que adquiera una forma más útil.

Coeficiente de endurecimiento por deformación La respuesta del metal al trabajo en frío está dada por su coeficiente de **endurecimiento por deformación** n, que es la pendiente de la porción de la curva esfuerzo real-deformación real de la figura 7-2 si se usa una escala logarítmica:

$$\sigma_t = K\varepsilon_t^n$$

o bien (7-1)

$$\ln \sigma_t = \ln K + n \ln \varepsilon_t$$

La constante K es igual al esfuerzo cuando $\varepsilon_t = 1$.

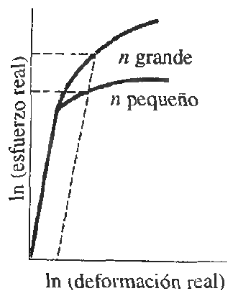


FIGURA 7-2 Curvas esfuerzo real-deformación real para metales con coeficientes de endurecimiento por deformación elevados y pequeños. Para una deformación dada se obtienen grados más importantes de endurecimiento en metales con un coeficiente n mayor.

En el caso de metales HC el coeficiente de endurecimiento por deformación es relativamente bajo, pero es más alto para los CC y, particularmente, para los CCC (tabla 7-1). Aquellos me-

tales con un bajo coeficiente de endurecimiento por deformación responden mal al trabajo en frío.

TABLA 7-1 Coeficientes de endurecimiento por deformación de metales y aleaciones típicas

Metal	Estructura cristalina	*n*	*K* (psi)
Titanio	HC	0.05	175,000
Aleación de acero recocida	CC	0.15	93,000
Acero de mediano carbono templado y revenido	CC	0.10	228,000
Molibdeno	CC	0.13	105,000
Cobre	CCC	0.54	46,000
Cu-30% Zn	CCC	0.50	130,000
Acero inoxidable austenítico	CCC	0.52	220,000

Adaptado de G. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, 1961 y de otras fuentes.

7-3 Mecanismos de endurecimiento por deformación

Se obtiene el endurecimiento por deformación de un metal incrementando el número de dislocaciones. Antes de la deformación, la densidad de dislocaciones es aproximadamente 10^6 cm de líneas de dislocación por centímetro cúbico, cantidad relativamente pequeña de dislocaciones.

Cuando se aplica un esfuerzo superior al límite elástico, las dislocaciones empiezan a deslizarse. Finalmente, una dislocación moviéndose sobre su plano de deslizamiento encontrará un obstáculo que sujeta los extremos de la línea de dislocación. Si se continúa aplicando esfuerzo, la dislocación tratará de moverse arqueándose por el centro. La dislocación puede moverse tanto que produzca un lazo (figura 7-3). Cuando éste finalmente se toca a sí mismo, se ha creado una dislocación nueva. La original sigue sujeta y podrá crear lazos de dislocación adicionales. Este mecanismo de generación de dislocaciones se conoce como **fuente de Frank-Read**; en la figura 7-3(c) se muestra una microfotografía electrónica de una fuente Frank-Read.

El número de dislocaciones puede incrementarse hasta cerca de 10^{12} cm líneas de dislocación por centímetro cúbico de metal. Sabemos que cuantas más dislocaciones existan, es más probable que interfieran unas con otras y que el metal tenga mayor resistencia.

Los materiales cerámicos pueden contener dislocaciones e incluso pueden endurecerse un poco por deformación. Sin embargo, los cerámicos normalmente son tan frágiles que no es posible deformarlos y endurecerlos significativamente a bajas temperaturas; la deformación puede ocurrir a temperaturas elevadas, aunque causada por deslizamiento de granos y otros fenómenos. De igual manera, materiales con enlaces covalentes, como el silicio, son demasiado frágiles para endurecerse apreciablemente.

Los polímeros termoplásticos se endurecerán al ser deformados. Esto *no es,* sin embargo, endurecimiento por deformación sino más bien involucra la alineación y posiblemente la cristalización de las largas cadenas moleculares. Cuando a los polímeros termoplásticos como el polietileno se les aplica un esfuerzo mayor al límite elástico, los enlaces van der Waals entre cadenas se rompen. Las cadenas se enderezan y se alinean en dirección del esfuerzo aplicado (figura 7-4). La resistencia del polímero, particularmente en dirección del esfuerzo aplicado, aumenta como resultado de esta alineación.

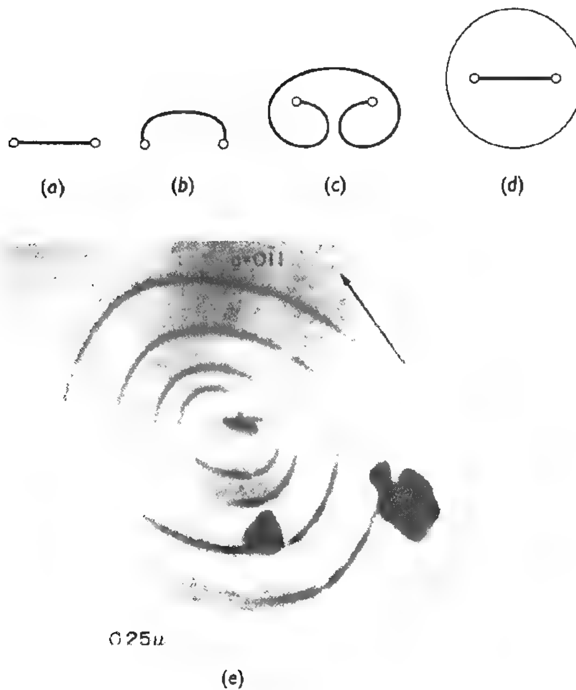


FIGURA 7-3 La fuente Frank-Read puede generar dislocaciones. (a) Una dislocación está sujeta en sus extremos por defectos en la red. (b) Conforme se sigue moviendo la dislocación, se arquea y finalmente se tuerce sobre sí misma. (c) Finalmente se forma un lazo de dislocación (d) creándose una dislocación nueva. (e) Microfotografía electrónica de una fuente Frank-Read (¥ 30,000). (*De J. Brittain, "Climb Sources in Beta Prime-NiAl"*, Metallurgical Transactions, *Vol. 6A, abril 1975.*)

7-4 Propiedades en función del porcentaje de trabajo en frío

Se utilizan muchas técnicas para, de manera simultánea, conformar y endurecer un material por trabajo en frío (figura 7-5). Para producir placa, hoja o lámina de metal se utiliza el *laminado*. El *forjado* deforma el metal al introducirlo en moldes, a fin de producir formas relativamente complejas, como cigüeñales o bielas de automóvil. En el **trefilado**, se jala un metal o un polímero a través de un molde para producir un alambre. En la **extrusión**, se empuja un material a través de un molde para formar productos de sección transversal uniforme, incluyendo varillas, tubos o biseles de aluminio para puertas o ventanas. El estampado profundo o embutido se utiliza para formar el cuerpo de latas de aluminio para bebidas. El *estirado* y el *doblado* se utilizan para darle forma a material en láminas. Al controlar la deformación, se controla el endurecimiento por deformación. Normalmente se mide la deformación definiendo el *porcentaje de trabajo en frío*:

$$\text{Porcentaje de trabajo en frío} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100, \qquad (7\text{-}2)$$

donde A_0 es el área transversal original del metal y A_f es el área transversal final después de la deformación.

El efecto del trabajo en frío sobre las propiedades mecánicas del cobre puro comercial se presentan en la figura 7-6. Al incrementar el trabajo en frío, tanto el límite elástico como la resistencia a la tensión aumentan; la ductilidad, sin embargo, se reduce acercándose a cero. Si se

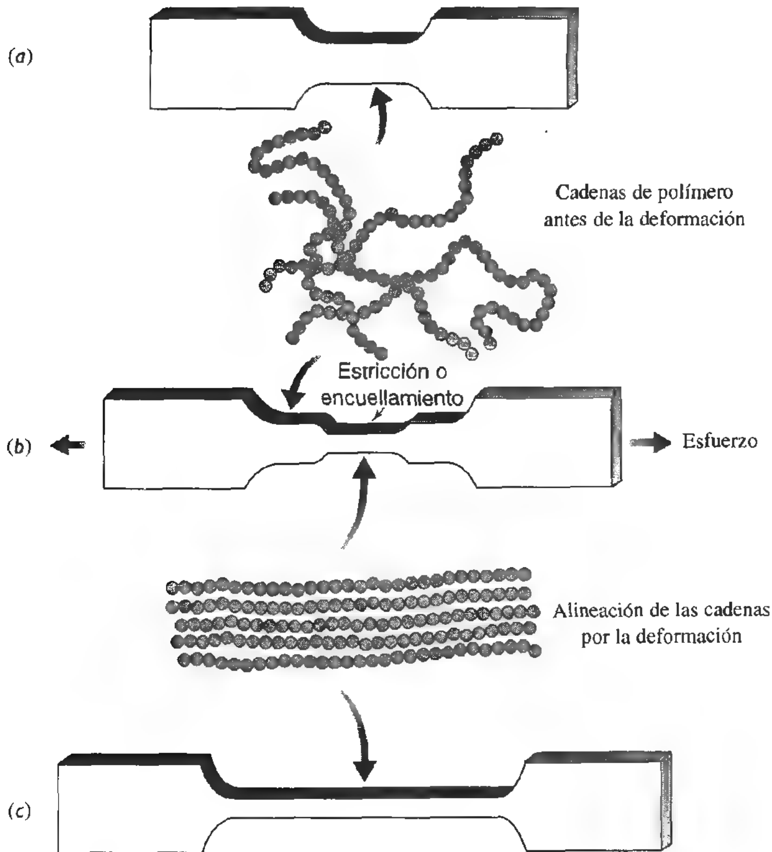


FIGURA 7-4 En una barra a la tensión de polímero termoplástico sin deformar (a), las cadenas del polímero están orientadas al azar. Al aplicar un esfuerzo (b), se desarrolla un encuellamiento conforme las cadenas se van alineando localmente. La estricción continúa creciendo, hasta que se hayan alineado las cadenas de toda la longitud calibrada (c). La resistencia del polímero ha aumentado.

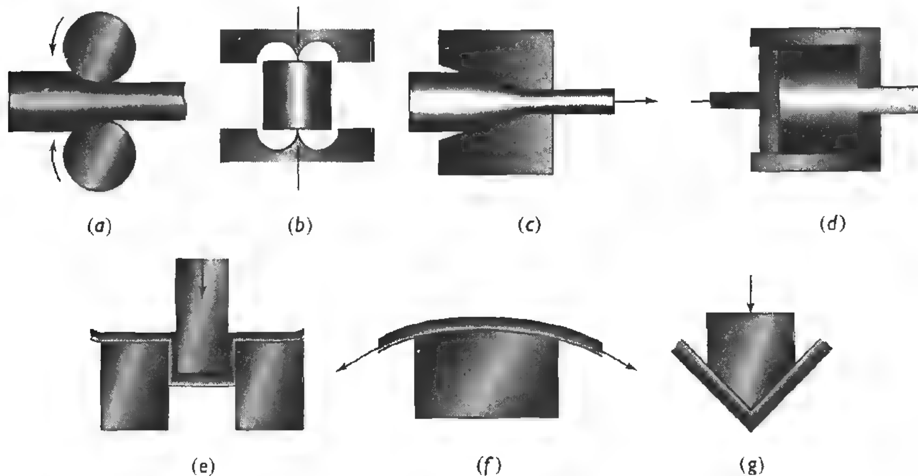


FIGURA 7-5 Esquemas de las técnicas de procesamiento por deformación. (a) Rolado o laminado, (b) forjado, (c) trefilado, (d) extrusión, (e) embutido, (f) estirado, (g) doblado.

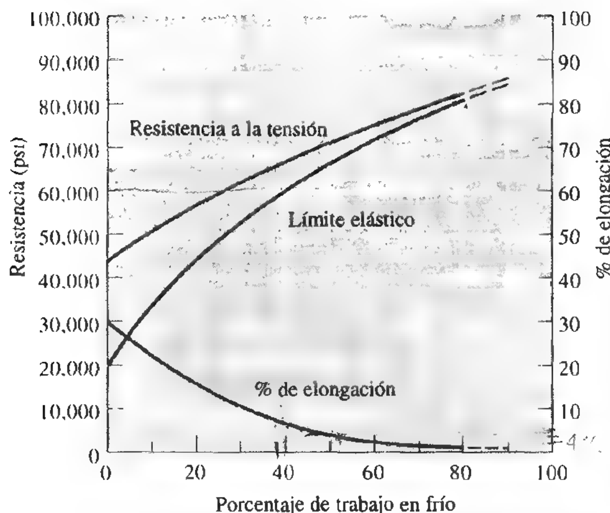


FIGURA 7-6 Efecto del trabajo en frío sobre las propiedades mecánicas del cobre.

intenta más trabajo en frío, el metal se romperá. Por lo tanto, existe un máximo de trabajo en frío, es decir de deformación que puede aplicarse a un metal.

EJEMPLO 7-1

Una placa de cobre de 1 cm de espesor se reduce en frío a 0.50 cm y posteriormente se reduce aún más, hasta 0.16 cm. Determine el porcentaje total de trabajo en frío y la resistencia a la tensión de la placa de 0.16 cm (figura 7-7).

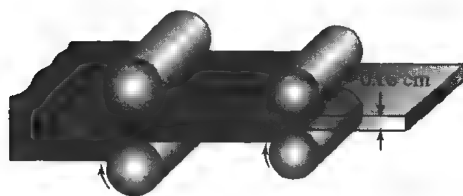


FIGURA 7-7 Diagrama que muestra el laminado de una placa de 1 cm hasta una de 0.16 cm (ejemplo 7-1).

SOLUCIÓN

Podría pensarse en determinar el monto del trabajo en frío llevado a cabo en cada uno de los pasos, esto es

$$\% \text{ CW} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 = \frac{t_0 - t_f}{t_0} \times 100 = \frac{1 - 0.50}{1} \times 100 = 50\%$$

$$\% \text{ CW} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 = \frac{t_0 - t_f}{t_0} \times 100 = \frac{0.50 - 0.16}{0.50} \times 100 = 68\%$$

Observe: dado que en laminación el ancho de la placa no cambia, el trabajo en frío se puede expresar como el porcentaje de reducción en espesor t. Entonces, podría considerarse combi-

nar ambos porcentajes de trabajo en frío (50% + 68% = 118%) para obtener el trabajo en frío total. *Todo esto no sería correcto.*

Nuestra definición de trabajo en frío es el cambio porcentual entre las áreas transversales original y final; no importa cuántos pasos intermedios estén implicados. Por lo tanto, el trabajo en frío total es, de hecho

$$\%\ CW = \frac{t_0 - t_f}{t_0} \times 100 = \frac{1 - 0.16}{1} \times 100 = 84\%$$

y, de la figura 7-6, la resistencia a la tensión es de aproximadamente 82,000 psi.

■

Si se conoce el monto del trabajo en frío durante el procesamiento se podrán predecir las propiedades de un metal o de una aleación. Entonces será posible decidir si el componente tiene la resistencia adecuada en sitios críticos.

Cuando se desea seleccionar el material para un componente con ciertas propiedades mecánicas mínimas, se podrá diseñar el proceso de deformación. Primero se determina el porcentaje del trabajo en frío necesario y, entonces, a partir de la ecuación del trabajo en frío y utilizando las dimensiones finales deseadas, se determinarán las dimensiones originales del metal.

EJEMPLO 7-2 Diseño de un proceso de trabajo en frío

Diseñe un proceso de manufactura para producir una placa de cobre de 0.1 cm de espesor, que tenga una resistencia a la tensión de por lo menos 65,000 psi, un límite elástico de 60,000 psi y 5% de elongación.

SOLUCIÓN

Según la figura 7-6, para producir una resistencia a la tensión de 65,000 psi se necesitan por lo menos un 35% de trabajo en frío, y para producir un límite elástico de 60,000 psi se necesitan 40% de trabajo en frío, pero para cumplir con el requisito del 5% de elongación se requiere menos del 45% de trabajo en frío. Por tanto, cualquier trabajo en frío entre 40 y 45% dará las propiedades mecánicas requeridas.

Para producir la placa, sería apropiado un proceso de *laminado en frío.* El espesor original de la placa de cobre antes del laminado puede calcularse a partir de la ecuación 7-2, suponiendo que no cambia el ancho de la placa. Dado que existe un rango permisible de trabajo en frío, entre el 40 y el 45%, también aparece un rango de espesores iniciales de la placa:

$$\%\ CW_{min} = 40 = \frac{t_{min} - 0.1}{t_{min}} \times 100 \quad t_{min} = 0.167 \text{ cm}$$

$$\%\ CW_{max} = 45 = \frac{t_{max} - 0.1}{t_{max}} \times 100 \quad t_{max} = 0.182 \text{ cm}$$

Para producir una placa de cobre de 0.1 cm, se empieza con una de 0.167 a 0.182 cm en su estado más blando posible: a continuación se lamina la placa de un 40 a un 45%, hasta conseguir un espesor de 0.1 cm.

■

7-5 Microestructura y esfuerzos residuales

Durante la deformación, al alargarse los granos dentro del metal se forma una microestructura fibrosa (figura 7-8).

Comportamiento anisotrópico A lo largo del proceso, los granos giran y al mismo tiempo se alargan, haciendo que ciertas direcciones y planos cristalográficos queden alineados. En consecuencia, se desarrollan orientaciones, es decir, texturas preferenciales, causando un comportamiento anisotrópico.

En procesos como el trefilado, se produce una **textura fibrosa**. En los metales CC, las direcciones <110> se alinean con el eje del alambre. En los metales CCC, son las direcciones <111> y <100> las que se alinean. Esto da la máxima resistencia a lo largo del eje del alambre, justo lo que se desea. Una situación similar ocurre al estirar por trefilado los materiales polímeros; durante el trefilado, las cadenas de polímeros se alinean una al lado de la otra a lo largo de la fibra. Como en el caso de los metales, la mayor resistencia aparece a lo largo del eje de las fibras.

En procesos como el laminado, se producen tanto una dirección como un plano preferencial, lo que da una **textura foliada o laminar**. Las propiedades de una hoja o placa laminada dependerán de la dirección en la cual se mida dicha propiedad. La figura 7-9 resume las propiedades a la tensión de una aleación trabajada en frío de aluminio y litio, utilizada para aplicacio-

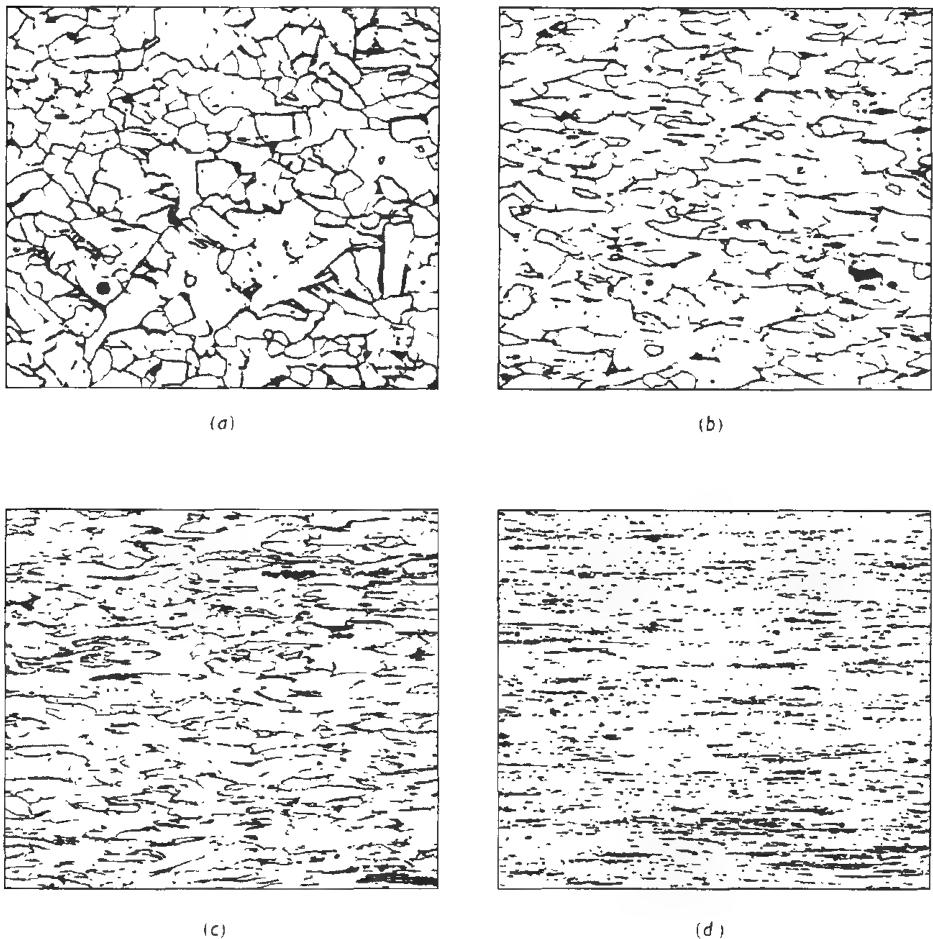


FIGURA 7-8 Estructura granular fibrosa de un acero de bajo carbono, producida por trabajo en frío: (a) 10% de trabajo en frío, (b) 30% de trabajo en frío, (c) 60% de trabajo en frío y (d) 90% de trabajo en frío (× 250). De "Metals Handbook", Vol. 9, 9a edición, American Society for Metals, 1985.

nes aerospaciales. En esta aleación, la resistencia máxima es paralela a la dirección del laminado, en tanto que su ductilidad es máxima a un ángulo de 45° en relación con la dirección del laminado.

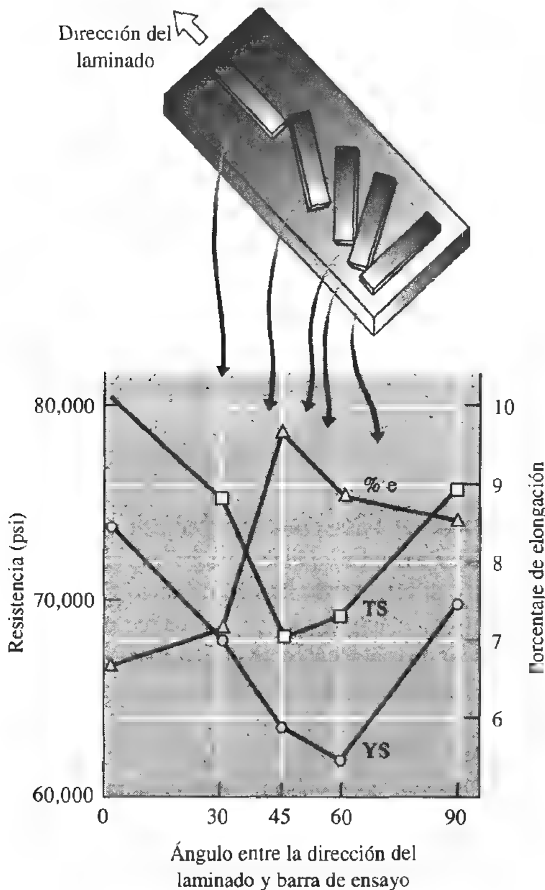


FIGURA 7-9 Comportamiento anisotrópico de un material laminado de aluminio-litio, utilizado en aplicaciones aerospaciales. El esquema relaciona la posición de las barras de tensión con las propiedades mecánicas obtenidas.

EJEMPLO 7-3 Diseño de un proceso de estampado

Un método para producir ventiladores de enfriamiento de motores de automóviles y camiones es el estampado de las aspas a partir de hoja de acero laminada en frío y, a continuación, el fijado de las aspas a una "araña" que las sujeta en posición correcta. Varias aspas de ventilador, todas producidas al mismo tiempo, han fallado debido a la iniciación y propagación de una grieta por fatiga, transversal al eje del aspa (figura 7-10). Todas las demás aspas funcionan satisfactoriamente. Dé una explicación para las fallas y rediseñe el proceso de manufactura, a fin de evitarlas.

SOLUCIÓN

Pueden existir varias explicaciones para dichas fallas: por ejemplo, pudiera haberse seleccionado un acero equivocado; los dados para estampar las aspas a partir de la lámina pudieran estar

desgastados; o la tolerancia entre secciones de dados pudiera ser incorrecta, produciendo defectos iniciadores de fallas por fatiga.

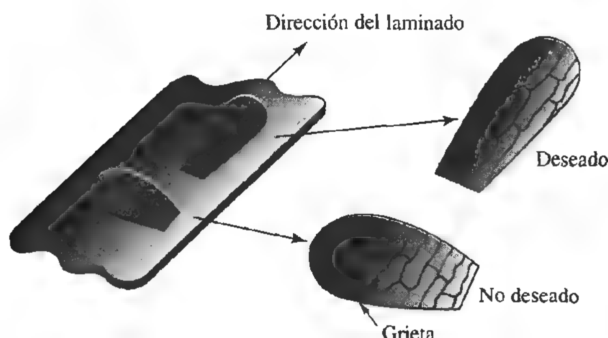


FIGURA 7-10 Orientación de las muestras (para el ejemplo 7-3).

Las fallas también pudieran estar relacionadas con el comportamiento anisotrópico de la lámina de acero causada por el laminado. Para conseguir el mejor rendimiento del aspa, el eje de la misma deberá estar alineado con la dirección de laminado de la hoja de acero. Este procedimiento produce una resistencia alta a lo largo del eje del aspa y, al asegurarse de que los granos estén alineados con dicho eje, se reduce el número de fronteras de grano a lo largo del borde de ataque del aspa, que pudieran ayudar a la iniciación de una grieta por fatiga. Suponga que el examen del aspa le indica que durante el estampado la hoja de acero estaba alineada con una desviación de 90° sobre su posición usual. Ahora el aspa tiene baja resistencia en su dirección crítica y, además, las grietas por fatiga se iniciarán y crecerán con mayor facilidad. Este error de manufactura ha sido la causa de fallas y de lesiones a mecánicos que ejecutan tareas de mantenimiento en automóviles.

Quizá debería recomendar que el proceso de manufactura se rediseñe, para asegurarse de que las aspas no puedan ser estampadas o prensadas en una lámina mal orientada. Quizá guías o dispositivos de bloqueo especiales, colocados sobre el dado, asegurarán que esté correctamente alineado con la lámina.

■

Esfuerzos residuales Los **esfuerzos residuales** se desarrollan durante la deformación. Una pequeña parte del esfuerzo aplicado —quizás aproximadamente el 10%— queda almacenada en el interior de la estructura en forma de una intrincada red de dislocaciones. Los esfuerzos residuales incrementan la energía total de la estructura.

Los esfuerzos residuales no están uniformemente distribuidos en todo el metal deformado. Por ejemplo, puede haber altos esfuerzos residuales a la compresión en la superficie de una placa laminada, mientras en su centro quedan almacenados esfuerzos a la tensión elevados. Si se maquina una pequeña porción de metal superficial de una pieza trabajada en frío, se eliminará metal que sólo contiene esfuerzos residuales a la compresión. Para que el equilibrio se restablezca, la placa tendrá que distorsionarse.

Los esfuerzos residuales también afectan la capacidad de la pieza para soportar una carga (figura 7-11). Si se aplica un esfuerzo a la tensión a un material que ya tenga esfuerzos residuales a la tensión, el esfuerzo total actuando sobre la pieza es la suma de los esfuerzos aplicado y residual. Pero si están almacenados esfuerzos a la compresión en la superficie de una pieza metálica, un esfuerzo a la tensión aplicado primero deberá equilibrar los esfuerzos residuales a la compresión. Ahora la pieza pudiera ser capaz de soportar una carga mayor a la normal.

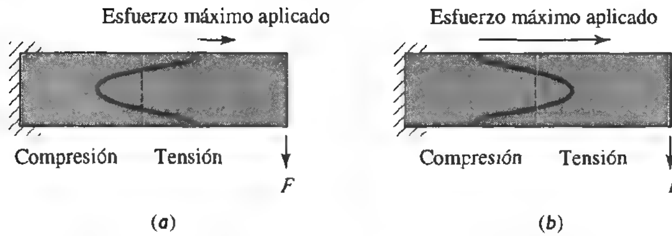


FIGURA 7-11 Los esfuerzos residuales de compresión pueden ser perjudiciales o benéficos. En (a), una fuerza de flexión aplica un esfuerzo a la tensión a la parte superior de la viga. Dado que ya existen esfuerzos residuales a la tensión en la parte superior, las características de soporte de carga serán malas. En (b), la parte superior contiene esfuerzos residuales a la compresión. Ahora las características de soporte de carga son muy buenas.

A veces, componentes sujetos a falla por fatiga pueden ser endurecidos mediante **el granallado.** Al bombardear la superficie con perdigones de acero lanzados a alta velocidad, se introducen en la superficie esfuerzos residuales de compresión, que incrementan la resistencia de ésta a las fallas por fatiga.

EJEMPLO 7-4 Diseño de una flecha resistente a la fatiga

Una empresa ha producido varios millones de flechas con una resistencia a la fatiga de 20,000 psi. Estas flechas, en su rotación, están sujetas a elevadas cargas de flexión. Los ingenieros de ventas informan que las primeras flechas en servicio fallaron por fatiga en un lapso corto. Diseñe un proceso mediante el cual las flechas restantes puedan ser "recuperadas" al mejorar sus propiedades a la fatiga.

SOLUCIÓN

Las fallas la fatiga típicamente se inician en la superficie de una pieza en rotación, por lo que, al incrementar la resistencia de la superficie aumentará la duración a la fatiga de la flecha. Para conseguir lo anterior pueden utilizarse una diversidad de métodos.

Si la flecha está fabricada de acero, se podría carburizar su superficie. En la carburización, se difunde carbón dentro de la superficie de la flecha. Después de un tratamiento térmico apropiado, el porcentaje más alto de carbono en la superficie incrementa la resistencia de la superficie y, quizá todavía más importante, genera en esa área esfuerzos residuales *a la compresión.*

Se podría pensar en trabajar la flecha en frío; el trabajo en frío incrementa el límite elástico del metal y, si se hace correctamente, introduce esfuerzos residuales a la compresión. Sin embargo, el trabajo en frío también reducirá el diámetro de la flecha y, por tanto, quizá ya no sea capaz de cumplir su cometido.

Otra alternativa sería granallar la flecha. El granallado introduce esfuerzos residuales locales a la compresión en la superficie, sin modificar las dimensiones de la pieza. Si mediante el granallado se introdujeran esfuerzos a la compresión de 10,000 psi, entonces el esfuerzo total aplicado que la flecha podría soportar pudiera llegar a ser 20,000 + 10,000 = 30,000 psi. Este proceso, que también resulta económico, pudiera ser suficiente para la "recuperación" de las flechas restantes.

■

7-6 Características del trabajo en frío

Existen ventajas y limitaciones en el endurecimiento de un metal mediante el trabajo en frío o endurecimiento por deformación:

1. Simultáneamente se puede endurecer el metal y producir la forma final deseada.
2. Mediante el proceso de trabajo en frío es posible obtener tolerancias dimensionales y terminados superficiales excelentes.
3. El proceso de trabajo en frío es un método económico para producir grandes cantidades de pequeñas piezas, ya que no requiere de fuerzas elevadas ni de equipo de conformado costoso.
4. Algunos metales, como el magnesio HC tienen un número limitado de sistemas de deslizamiento y a temperatura ambiente son más bien frágiles; por lo que sólo es posible realizar un grado reducido de trabajo en frío.
5. Durante el trabajo en frío la ductilidad, la conductividad eléctrica y la resistencia a la corrosión se deterioran. Dado que el trabajo en frío reduce la conductividad eléctrica en menor grado que otros procesos de endurecimiento, como introducir elementos aleantes (figura 7-2), el trabajo en frío es una forma satisfactoria para endurecer materiales conductores como alambres de cobre utilizados para transmitir energía eléctrica.
6. Los esfuerzos residuales y el comportamiento anisotrópico adecuadamente controlados pudieran ser benéficos.
7. Algunas técnicas de procesamiento por deformación sólo pueden efectuarse si se aplica trabajo en frío. Por ejemplo, el trefilado de alambre requiere que se tire de una varilla a través de un dado, para producir una sección transversal menor (figura 7-13). Para una fuerza dada de trefilado F_d,un esfuerzo diferente es producido en el alambre original y en el final. El esfuerzo en el alambre original deberá sobrepasar el límite elástico del metal para poder causar su deformación. El esfuerzo en el alambre final debe quedar por debajo de su límite elástico para evitar la ruptura. Esto se consigue sólo si la deformación endurece el alambre al trefilar.

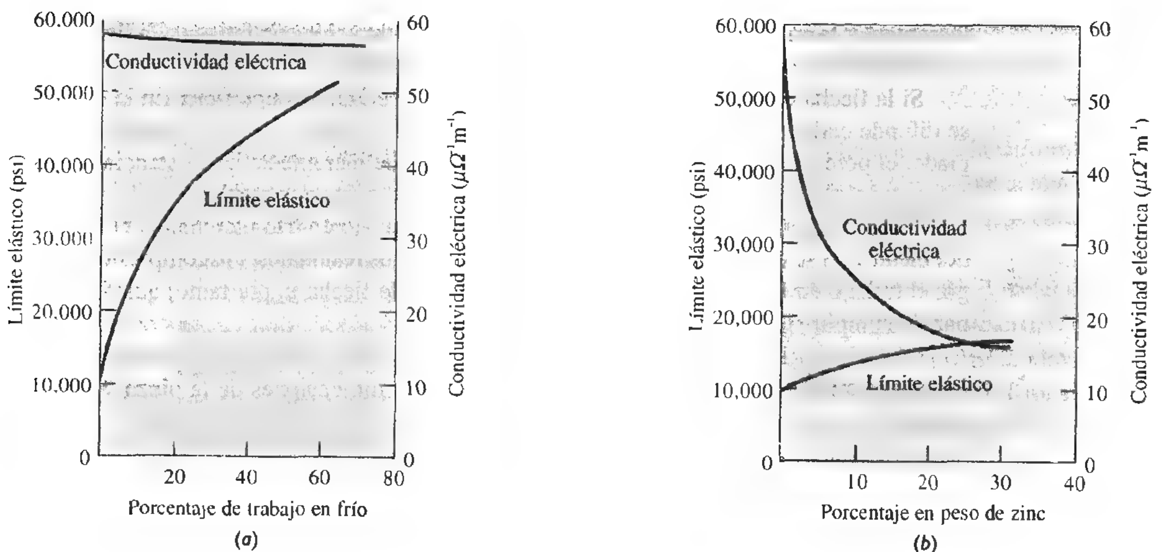


FIGURA 7-12 Comparación del endurecimiento del cobre mediante (a) trabajo en frío y (b) aleación con zinc. Observe que el trabajo en frío produce un endurecimiento mayor, afectando, sin embargo, poco la conductividad eléctrica.

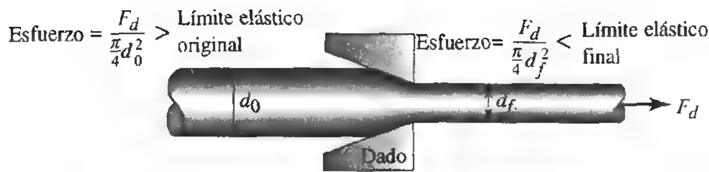


FIGURA 7-13 Proceso de trefilado. La fuerza F_d actúa sobre los diámetros tanto original como final. Por lo que el esfuerzo producido sobre el alambre final es mayor que el producido sobre el original. Si el alambre no se endureciera por esfuerzo durante el trefilado, el alambre final se rompería antes de que se hubiera podido hacer pasar el alambre original a través del dado.

EJEMPLO 7-5 Diseño de un proceso de trefilado

Diseñe un proceso para producir alambre de cobre de 0.20 pulgadas de diámetro.

SOLUCIÓN

El trefilado es la técnica obvia de manufactura para esta aplicación. Para producir un alambre de cobre lo más eficiente posible, se efectúa la mayor reducción de diámetro que se pueda. El diseño debe asegurar que el alambre se endurezca por esfuerzo lo suficiente durante el trefilado, para evitar que el alambre estirado se rompa.

Como ejemplo de cálculo, supóngase que el diámetro inicial del alambre de cobre es de 0.40 pulgadas y que está en el estado más blando posible. El trabajo en frío es:

$$\% \text{ CW} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 = \frac{(\pi/4)d_0^2 - (\pi/4)d_f^2}{(\pi/4)d_0^2} \times 100$$

$$= \frac{(0.40)^2 - (0.20)^2}{(0.40)^2} \times 100 = 75\%$$

De la figura 7-6, el límite elástico inicial, con 0% de trabajo en frío es de 22,000 psi. El límite elástico final, con 75% de trabajo en frío es de aproximadamente 77,500 psi (con muy poca ductilidad). La fuerza de tracción requerida para deformar el alambre inicial es:

$$F = \sigma_y A_0 = (22{,}000)(\pi/4)(0.40)^2 = 2765 \text{ lb}$$

El esfuerzo que actúa sobre el alambre después de haber pasado por el dado es:

$$\sigma = \frac{F_d}{A_f} = \frac{2765}{(\pi/4)(0.20)^2} = 88{,}010 \text{ psi}$$

El esfuerzo aplicado de 88,010 psi es mayor que el límite elástico de 77,500 psi del alambre estirado. Por tanto, el alambre se romperá.

Se puede ralizar el mismo conjunto de cálculos para otros diámetros iniciales, con los resultados que aparecen en la tabla 7-2 y en la figura 7-14.

La gráfica muestra que el esfuerzo de trefilado sobrepasa el límite elástico del alambre estirado, a partir del momento en que el diámetro original es de aproximadamente 0.37 pulgadas. Para producir el alambre con el máximo de eficiencia posible, el diámetro original deberá estar justo por debajo de 0.37 pulgadas. ■

TABLA 7-2

d_0	% de trabajo en frío	Límite elástico del alambre trefilado	Fuerza de tracción	Esfuerzo sobre el alambre trefilado
0.25 plg	36%	58,000 psi	1080 lb	34,380 psi
0.30 plg	56%	68,000 psi	1555 lb	49,500 psi
0.35 plg	67%	74,000 psi	2117 lb	67,390 psi
0.40 plg	75%	77,500 psi	2765 lb	88,010 psi

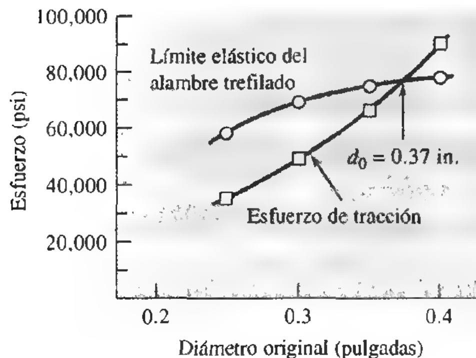


FIGURA 7-14 Límite elástico y esfuerzo de tracción del alambre (para el ejemplo 7-5).

7-7 Las tres etapas del recocido

El **recocido** es un tratamiento térmico diseñado para eliminar los efectos del trabajo en frío. Puede utilizarse para eliminar totalmente el endurecimiento por deformación conseguido durante el trabajo en frío; el componente final será blando y dúctil, pero conservando el terminado superficial y una precisión dimensional satisfactorios. O bien, después del recocido, podría seguir aplicándose trabajo adicional en frío, ya que la ductilidad ha sido restablecida. Combinando ciclos repetidos de trabajo en frío y de recocido, se pueden alcanzar grandes deformaciones totales. Finalmente, el recocido a baja temperatura puede utilizarse para eliminar esfuerzos residuales producidos durante el trabajo en frío, sin afectar las propiedades mecánicas de la pieza terminada. Existen tres etapas en el proceso de recocido; los efectos sobre las propiedades del latón aparecen en la figura 7-15.

Recuperación La microestructura original trabajada en frío está compuesta por granos deformados con gran número de dislocaciones entrelazadas. Cuando al principio se calienta el metal, la energía térmica adicional permite que las dislocaciones se muevan y formen los bordes de una **estructura subgranular poligonizada** (figura 7-16). Sin embargo, la densidad de las dislocaciones se mantiene virtualmente sin modificación. Este tratamiento a baja temperatura se llama **recuperación**.

Como durante la recuperación no se ha reducido el número de dislocaciones, las propiedades mecánicas del metal quedan relativamente igual; sin embargo, al reordenar las dislocaciones se han reducido o incluso se han eliminado los esfuerzos residuales; esta recuperación a menudo se conoce como **recocido para eliminación de esfuerzos**. Además, la recuperación restablece una alta conductividad eléctrica al metal, permitiendo producir alambre resistente de cobre o de aluminio para transmisión de energía eléctrica con una conductividad elevada. Finalmente, la recuperación a menudo mejora la resistencia del material a la corrosión.

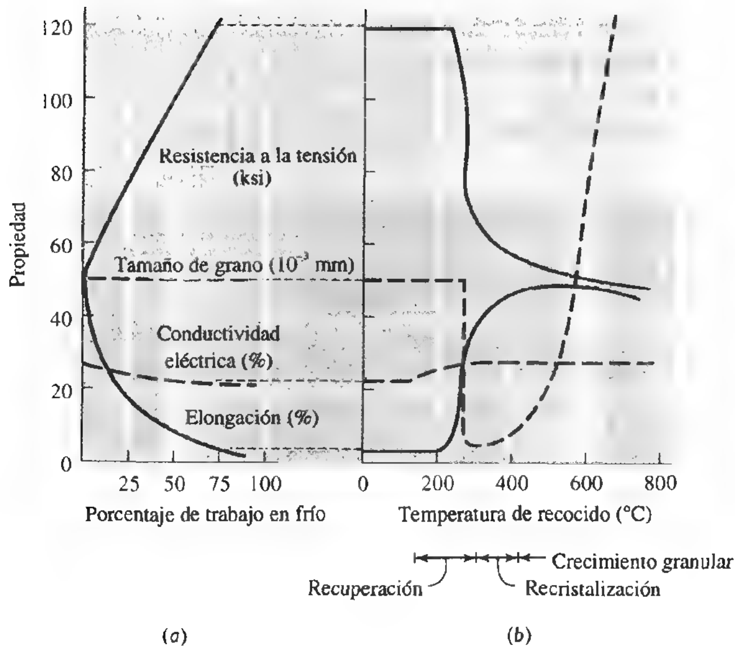


FIGURA 7-15 (a) Efecto del trabajo en frío sobre las propiedades de una aleación de Cu-35% Zn. (b) Efecto de la temperatura de recocido sobre las propiedades de Cu-35% Zn trabajado en frío al 75%.

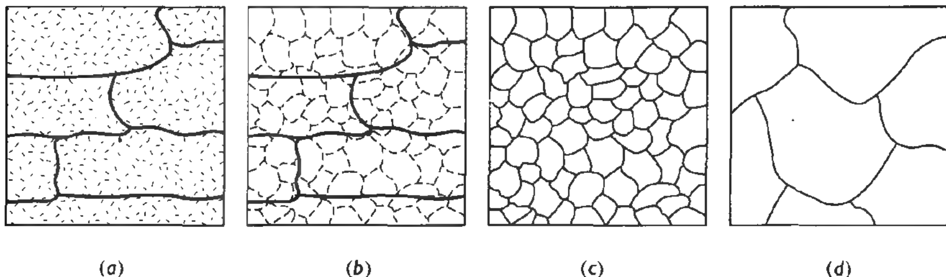


FIGURA 7-16 Efecto de la temperatura de recocido sobre la microestructura de metales trabajados en frío: (a) trabajado en frío, (b) después de la recuperación, (c) después de la recristalización y (d) después del crecimiento de grano.

Recristalización La **recristalización** ocurre debido a la nucleación y crecimiento de nuevos granos que contienen pocas dislocaciones. Cuando se calienta el metal por encima de la temperatura de recristalización, una rápida recuperación elimina los esfuerzos residuales, produciendo una estructura de dislocación poligonizada. En este momento ocurre la nucleación de granos pequeños en los bordes de celda de la estructura poligonizada, eliminando la mayoría de las dislocaciones (figura 7-16). Dado que se ha reducido de manera importante el número de dislocaciones, el metal recristalizado tiene baja resistencia, pero una elevada ductilidad.

Crecimiento granular A temperaturas de recocido aún mayores, tanto la recuperación como la recristalización ocurren con rapidez, produciendo una estructura granular recristalizada fina.

Los granos empiezan a crecer, sin embargo, el crecimiento de ciertos granos es favorecido, lo cual elimina a los más pequeños (figura 7-16). Este fenómeno, que se conoce como crecimiento de grano ya fue descrito en el capítulo 5, y prácticamente es indeseable en todos los casos. Un ejemplo aparece en la figura 7-17 con una aleación cobre-zinc.

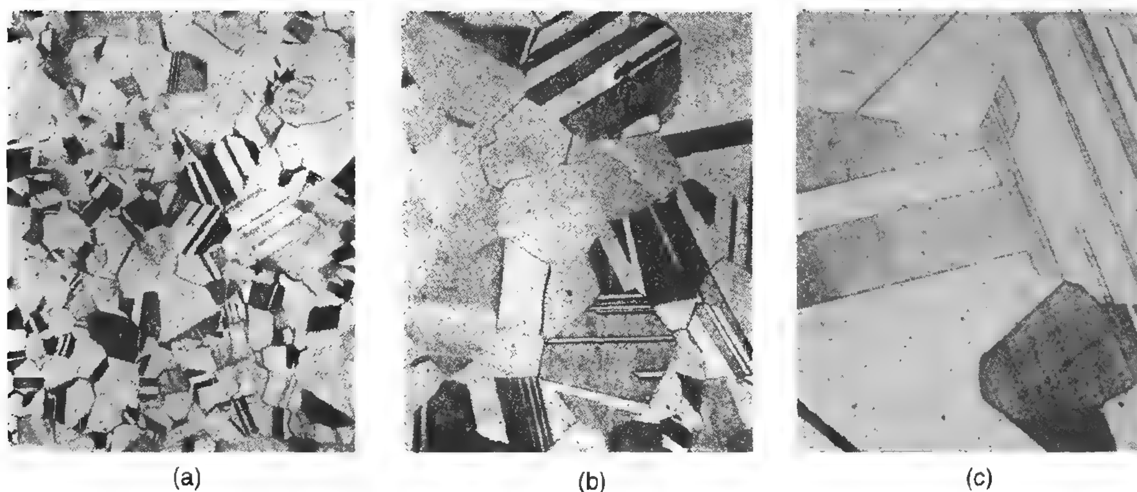


FIGURA 7-17 Microfotografías que muestran el efecto de la temperatura de recocido sobre el tamaño de grano en el latón. También se pueden observar bandas de deslizamiento en estas estructuras. (a) Recocido a 400°C, (b) recocido a 650°C y (c) recocido a 800°C (× 75). (*De R. Brick y A. Phillips,* The Structure and Properties of Alloys, *McGraw-Hill, 1949.*)

7-8 Control del recocido

Para diseñar un tratamiento térmico apropiado de recocido, es necesario conocer la temperatura de recristalización y el tamaño de los granos recristalizados.

Temperatura de recristalización La temperatura de recristalización se afecta por diversas variables del proceso:

1. La temperatura de recristalización disminuye al incrementar la cantidad de trabajo en frío. Mayores cantidades de trabajo en frío hacen al metal menos estable y propician la nucleación de los granos recristalizados. Existe una cantidad mínima de trabajo en frío, aproximadamente el 30 a 40%, por debajo de la cual no ocurrirá la recristalización.
2. Un tamaño originalmente pequeño de grano trabajado en frío reduce la temperatura de recristalización al tener más sitios, que eran antes bordes de granos, en los cuales pueden nuclearse los nuevos granos.
3. Los metales puros se recristalizan a temperaturas menores que las aleaciones.
4. Al incrementar el tiempo de recocido se reduce la temperatura de recristalización (figura 7-18) ya que hay mayor tiempo disponible para la nucleación y el crecimiento de los nuevos granos recristalizados.
5. Las aleaciones con punto de fusión alto tienen una temperatura de recristalización mayor. Dado que la recristalización es un proceso controlado por la difusión, la temperatura de recristalización es aproximadamente proporcional a $0.4T_m$ Kelvin. En la tabla 7-3 aparecen temperaturas típicas de recristalización para algunos metales seleccionados.

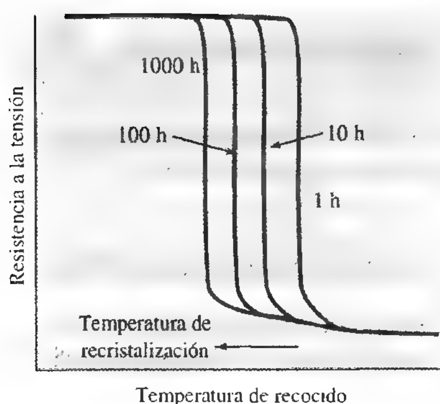


FIGURA 7-18 Los tiempos de recocido más largos reducen la temperatura de recristalización.

TABLA 7-3 Temperaturas típicas de recristalización para metales seleccionados

Metal	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de recristalización (°C)
Sn	232	<Temperatura ambiente
Pb	327	<Temperatura ambiente
Zn	420	<Temperatura ambiente
Al	660	150
Mg	650	200
Ag	962	200
Cu	1085	200
Fe	1538	450
Ni	1453	600
Mo	2610	900
W	3410	1200

Adaptado de R. Brick, A. Pense y R. Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*. McGraw-Hill, 1977.

Tamaño del grano recristalizado Varios factores también influyen sobre el tamaño de los granos recristalizados. La reducción de la temperatura de recocido, el tiempo utilizado para calentar hasta la temperatura de recocido, o el tiempo de recocido reducen el tamaño del grano, al minimizar la posibilidad de crecimiento granular. También incrementando el trabajo en frío inicial se reduce el tamaño del grano final, al generar un número mayor de sitios de nucleación para nuevos granos. Finalmente, la presencia de una segunda fase en la microestructura ayuda a evitar el crecimiento del grano, manteniendo pequeño su tamaño cuando ha recristalizado.

7-9 Recocido y procesamiento de materiales

Los efectos de la recuperación, recristalización y crecimiento del grano son importantes en el procesamiento y uso final de un metal o de una aleación.

Procesamiento por deformación Aprovechando el tratamiento térmico por recocido, es posible incrementar la deformación total a realizarse. Si se necesita reducir una placa de 5 pul-

gadas de grueso a una hoja de 0.05 pulgadas de espesor, se puede efectuar el trabajo máximo permisible en frío, recocer para restablecer el metal a un estado blando y dúctil, y a continuación, de nuevo trabajarlo en frío. Se puede repetir este ciclo de trabajo en frío-recocido hasta acercarse al espesor correcto. El último paso de trabajo en frío podrá diseñarse para producir las dimensiones y propiedades finales que se deseen (ejemplo 7-6).

EJEMPLO 7-6 Diseño de un proceso para producir tira de cobre

Se desea producir una tira de cobre de 0.1 cm de espesor y de 6 cm de ancho, que tenga por lo menos 60,000 psi de límite elástico y como mínimo 5% de elongación. Sólo es posible adquirir tiras de 6 cm de ancho con espesor de 5 cm. Diseñe un proceso que dé como resultado el producto deseado.

SOLUCIÓN

En el ejemplo 7-2, se encuentra que las propiedades requeridas pueden obtenerse mediante un trabajo en frío de 40 a 45%. Por tanto, el espesor inicial deberá estar entre 0.167 y 0.182 cm, y este material inicial debe ser lo más blando posible, esto es, en su condición recocida. Puesto que sólo se pudo adquirir materia prima de 5 cm de espesor, se debe reducir el espesor de la tira de 5 cm, a entre 0.167 y 0.182 cm y, por último, antes del trabajo en frío final, recocer la tira. Pero ¿será posible trabajar en frío exitosamente de 5 cm a 0.182 cm?

$$\%\ \text{CW} = \frac{5 - 0.182}{5} \times 100 = 96.4\%$$

Con base en la figura 7-6 se permite un máximo de aproximadamente 90% de trabajo en frío. Se tiene, por tanto, que realizar una serie de ciclos de trabajo en frío y de recocido. Aunque existen muchas combinaciones posibles, una sería como sigue:

1. Trabaje en frío un 80% la tira de 5 cm, hasta llegar a 1 cm:

$$80 = \frac{5 - t_i}{5} \times 100 \qquad \text{o} \qquad t_i = 1 \text{ cm}$$

2. Efectúe el recocido de la tira de 1 cm para restablecer su ductilidad. Si no se conoce la temperatura de recristalización, se puede utilizar la relación $0.4T_m$ para tener un estimado. El punto de fusión del cobre es 1085°C:

$$T_r \cong (0.4)(1085 + 273) = 543 \text{ K} = 270°\text{C}$$

3. Trabaje en frío la tira de 1 cm de espesor, hasta llegar a 0.182 cm:

$$\%\ \text{CW} = \frac{1 - 0.182}{1} \times 100 = 81.8\%$$

4. De nuevo, haga un recocido al cobre a 270°C para restablecer su ductilidad.
5. Finalmente, trabaje en frío 45%, de 0.182 cm hasta su dimensión final de 0.1 cm. Este proceso consigue las dimensiones y propiedades finales correctas.

■

Servicio a alta temperatura Ni el endurecimiento por deformación ni el endurecimiento por tamaño de grano son apropiados para una aleación que ha de utilizarse a temperaturas elevadas, como las aplicaciones que deben ser resistentes a la termofluencia. Cuando un metal trabajado en frío se pone en servicio a altas temperaturas, la recristalización causa de inmediato una catastrófica reducción de la resistencia. Además, si la temperatura es lo suficientemente al-

ta, la resistencia continuará disminuyendo, debido al crecimiento de nuevos granos recristalizados.

Proceso de soldadura Cuando se suelda un metal trabajado en frío con un soplete o arco eléctrico, el metal adyacente a la soldadura se calienta por encima de las temperaturas de recristalización y de crecimiento del grano. Esta región se llama **zona afectada por el calor**. La estructura y las propiedades de esta zona se muestran en la figura 7-19. Las propiedades se han mermado drásticamente, por el calor del proceso de soldadura.

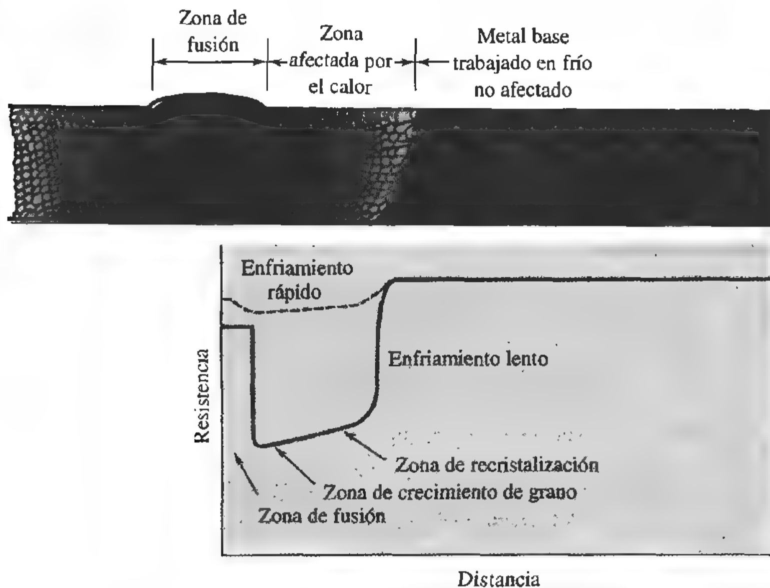


FIGURA 7-19 Estructura y propiedades que rodean una soldadura por fusión en un metal trabajado en frío. Note la pérdida de resistencia causada por recristalización y crecimiento de grano en el área afectada por el calor.

Procesos de soldadura como el de haz de electrones y de láser que generan altos niveles de calor por muy breves periodos, minimizan la exposición del metal a temperaturas por encima de la recristalización y, por tanto, reducen este tipo de perjuicio.

7-10 Trabajo en caliente

Es posible darle una forma útil a un metal mediante trabajo en caliente, en vez de hacerlo en frío. El **trabajo en caliente** se define como la deformación plástica del metal a una temperatura superior a la temperatura de recristalización. Durante el trabajo en caliente, el metal se está cristalizando continuamente (figura 7-20).

Carencia de endurecimiento Durante la deformación por trabajo en caliente no hay endurecimiento; en consecuencia, prácticamente es ilimitada la deformación plástica; una placa muy gruesa puede ser reducida a una hoja delgada en una serie continua de operaciones. Los primeros pasos en el proceso se realizan a temperaturas muy por encima de la temperatura de recristalización, para aprovechar la menor resistencia del metal. El último paso se efectúa justo por encima de la temperatura de recristalización, con una deformación porcentual grande, a fin de producir el tamaño de grano más fino posible.

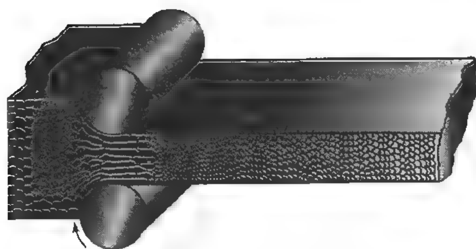


FIGURA 7-20 Durante el trabajo en caliente, los granos alargados anisotrópicos se recristalizan de inmediato. Si la temperaturea de trabajo en caliente se controla adecuadamente, el tamaño final de grano por trabajo en caliente puede resultar muy fino.

El trabajo en caliente es adecuado par el conformado de piezas grandes, ya que a temperaturas elevadas el metal tiene un límite elástico bajo y alta ductilidad. Además, a las temperaturas del trabajo en caliente los metales HC como el magnesio tienen un mayor número de sistemas de deslizamiento activos; su más alta ductilidad permite una mayor deformación que la posible mediante el trabajo en frío.

EJEMPLO 7-7 Diseño de un proceso para producir una tira de cobre

De nuevo se desea producir una tira de cobre de 0.1 cm de espesor y 6 cm de ancho que tenga un límite elástico de por lo menos 60,000 psi y un 5% mínimo de elongación. Se puede adquirir una tira de 6 cm de ancho sólo en espesores de 5 cm. Diseñe un proceso para lograr el producto deseado, pero en menos pasos de los utilizados en el ejemplo 7-6.

SOLUCIÓN

Para obtener el espesor requerido, el ejemplo 7-6 se basó en una serie de ciclos de trabajo en frío y de recocido. Se podrían reducir pasos haciendo un laminado en caliente al espesor intermedio requerido:

$$\%\ \mathrm{HW} = \frac{5 - 0.182}{5} \times 100 = 96.4\%$$

$$\%\ \mathrm{HW} = \frac{5 - 0.167}{5} \times 100 = 96.7\%$$

Dado que ocurre la recristalización de manera simultánea con el trabajo en caliente, es factible obtener estas elevadas deformaciones y no es necesario un tratamiento de recocido por separado. Por lo que el diseño podría ser:

1. Trabajar en caliente 96.4% la tira de 5 cm, hasta el espesor intermedio de 0.182 cm.
2. Trabajar en frío 45% desde 0.182 cm hasta la dimensión final de 0.1 cm. Este diseño consigue las dimensiones y propiedades correctas.

■

Eliminación de las imperfecciones Algunas imperfecciones del metal original se pueden eliminar, o se pueden minimizar sus efectos. Los poros gaseosos pueden cerrarse y soldarse durante el trabajo en caliente, el agolpamiento interno de átomos, formado al cerrarse el poro, será eliminado por difusión durante el proceso de conformado y de enfriamiento. Las diferencias de composición en el metal también pueden reducirse, ya que el trabajo en caliente acerca la superficie hacia el centro de la placa, reduciendo así las distancias de difusión.

Comportamiento anisotrópico Las propiedades finales de piezas trabajadas en caliente no son isotrópicas. Los rodillos o dados de conformado, que normalmente están a una temperatura inferior a la del metal, enfrían su superficie más rápidamente que el centro de la pieza. Entonces, la superficie tendrá un tamaño de grano más fino que en el centro. Además, se produce una

estructura fibrosa al alargarse las inclusiones y las partículas de segunda fase en la dirección del trabajo.

Acabado superficial y precisión dimensional El acabado superficial por lo general es pobre junto al obtenido mediante el trabajo en frío. El oxígeno puede reaccionar con el metal de la superficie, formando óxidos que durante el conformado serán introducidos dentro de la superficie. En algunos metales, como el tungsteno y el berilio, el trabajo en caliente deberá efectuarse en atmósferas protectoras.

La precisión dimensional también es más difícil de controlar durante el trabajo en caliente. Debe tomarse en consideración una mayor deformación elástica, ya que a las temperaturas de trabajo en caliente el módulo de elasticidad es bajo y además, el metal se contrae al enfriarse. La combinación de la deformación elástica y la contracción térmica requiere que la pieza se fabrique sobredimensionada durante la deformación; los dados de conformación deben diseñarse cuidadosamente y es necesario un control preciso de la temperatura si se han de lograr dimensiones exactas.

7-11 Conformación superplástica

Cuando son tratados térmicamente y procesados de manera especial, algunos materiales pueden deformarse uniformemente de manera excepcional, en algunos casos, más de 1000 %. Este comportamiento se conoce como **superplasticidad**. A menudo, se puede acoplar un conformado superplástico con soldadura por difusión, para producir en una sola etapa ensambles complicados. A fin de que un material despliegue un comportamiento superplástico, es necesario que se cumplan varias condiciones:

1. El metal debe tener una estructura de grano muy fino, con diámetros menores a unos 0.005 mm.
2. La aleación debe deformarse a una temperatura elevada, a menudo 0.5 a 0.65 veces la temperatura absoluta de fusión de la aleación.
3. Debe utilizarse una velocidad de conformado, es decir una **rapidez de deformación** muy lenta. Además, el esfuerzo requerido para deformar la aleación debe ser muy sensible a la velocidad de deformación. Si empieza a ocurrir estricción, esta región se deformará más aprisa; y, a su vez, el aumento de la velocidad endurecerá la región de estricción hasta detenerla y finalmente la deformación uniforme continuará.
4. Los bordes granulares en la aleación deberán permitir que los granos se deslicen fácilmente unos sobre otros y giren al aplicarse esfuerzo. Para que esto ocurra es necesario aplicar la temperatura correcta y tener un tamaño fino de grano.

La conformación superplástica se efectúa de manera más común en metales, incluyendo aleaciones como Ti-6% Al-4% V; Cu-10% Al, y Zn-23% Al. Los componentes aerospaciales complejos frecuentemente se producen usando aleaciones superplásticas de titanio. Sin embargo, también puede encontrarse superplasticidad en materiales normalmente considerados como frágiles. Entre ellos están varios materiales cerámicos (Al_2O_3 y ZnO_2) y compuestos intermetálicos (Ni_3Si).

RESUMEN Las propiedades de los metales pueden ser controladas combinando deformación plástica y simples tratamientos térmicos. Cuando se deforma un metal mediante trabajo en frío, se endurece por deformación, al introducir dislocaciones adicionales en la estructura. De esta manera, se pueden obtener importantes incrementos en resistencia. Los polímeros termoplásticos al deformarse se endurecen, pues las cadenas de moléculas se alinean (aunque lo anterior no es un endurecimiento por deformación). El endurecimiento en materiales frágiles, como los cerámicos es casi nulo. En los metales:

- El endurecimiento por deformación, además de incrementar resistencia y dureza, aumenta los esfuerzos residuales, produce comportamiento anisotrópico y reduce la ductilidad, la conductividad eléctrica y la resistencia a la corrosión.
- El endurecimiento total por deformación está limitado en razón a la reducción simultánea de ductilidad; los metales CCC generalmente tienen una mejor respuesta al endurecimiento.
- El endurecimiento por deformación no resulta eficaz a temperaturas elevadas, ya que el efecto del trabajo en frío es eliminado por la recristalización.

- El recocido es un tratamiento térmico diseñado para eliminar todos o parte de los efectos del endurecimiento por deformación. El proceso de recocido puede implicar tmáximo tres pasos.
  - La recuperación se da a bajas temperaturas y elimina esfuerzos residuales, y restablece la conductividad eléctrica sin reducir la resistencia. Un recocido de "liberación de esfuerzos" es una recuperación.
  - A temperaturas más elevadas ocurre la recristalización, la cual elimina prácticamente todos los efectos del endurecimiento por deformación. La densidad de las dislocaciones se reduce dramáticamente durante la recristalización, al ocurrir la nucleación y el crecimiento de nuevos granos.
  - El crecimiento de granos, que normalmente debería evitarse, ocurrirá a temperaturas más elevadas.
- El trabajo en caliente combina en un solo paso la deformación plástica y el recocido, permitiendo grandes cantidades de deformación plástica sin hacer frágil al material.
- La deformación superplástica consigue en algunos materiales cantidades extraordinariamente grandes de deformación. Para el conformado superplástico es necesario un cuidadoso control de la temperatura, del tamaño de grano y de la velocidad de deformación.

GLOSARIO

Coeficiente de endurecimiento por deformación Efecto que tiene la deformación en la resistencia resultante del material. Un material con un alto coeficiente de endurecimiento por deformación adquiere una elevada resistencia con sólo pequeñas cantidades de deformación.

Estructura poligonizada Organización subgranular producida en las primeras etapas del recocido. Los bordes subgranulares forman una red de dislocaciones reorganizadas durante el calentamiento.

Esfuerzos residuales Esfuerzos introducidos en un material durante su procesamiento, que en vez de causar la deformación del mismo, se conservan almacenados en su estructura. La liberación posterior de estos esfuerzos bajo la forma de deformación puede resultar un problema.

Endurecimiento por deformación Tratamiento para endurecer un material al incrementar el número de dislocaciones mediante deformación, es decir trabajo en frío. También se le conoce como endurecimiento por trabajado mecánico.

Endurecimiento por trabajado mecánico Término que a veces se utiliza en vez de endurecimiento por deformación, o trabajo en frío, para describir el efecto de la deformación sobre el endurecimiento de los materiales.

Extrucsión Técnica de procesamiento por deformación mediante la cual un material es empujado a través de la abertura de un dado.

Fuente de Frank-Read Dislocación fija que, bajo un esfuerzo aplicado, produce dislocaciones adicionales. Este mecanismo es responsable, por lo menos en parte, del endurecimiento por deformación.

Granallado Introducción de esfuerzos residuales de compresión sobre la superficie de una pieza, bombardeando dicha superficie con granalla de acero. Los esfuerzos residuales pueden mejorar el rendimiento general del material.

Rapidez de deformación Velocidad a la cual se deforma el material. Un material puede comportarse de manera muy distinta si se prensa lentamente para darle forma en vez de lograr la conformación rápidamente con un impacto.

Recuperación Tatamiento térmico de recocido a baja temperatura, diseñado para eliminar esfuerzos residuales introducidos durante la deformación, sin reducir la resistencia del material trabajado en frío.

Recocido Tratamiento térmico utilizado para eliminar una parte o la totalidad de los efectos del trabajo en frío.

Recocido para relevado de esfuerzos Etapa de recuperación del tratamiento térmico del recocido, durante el cual se eliminan los esfuerzos residuales, sin reducir las propiedades mecánicas del material.

Recristalización Tatamiento térmico de recocido a temperatura media, diseñado para eliminar todos los efectos del endurecimiento por deformación, producidos durante el trabajo en frío. Este proceso debe realizarse por encima de la temperatura de recristalización del material trabajado.

Superplasticidad Capacidad de un material para deformarse de manera uniforme en un porcentaje extraordinariamente elevado. Es necesario un control cuidadoso de temperatura, tamaño del grano y de rapidez de deformación, para que un material se comporte de manera superplástica.

Textura fibrosa Orientación preferencial de los granos obtenida en el proceso de trefilado. Ciertas direcciones cristalográficas en cada grano se alinean con la dirección del trefilado, generando un comportamiento anisotrópico.

Textura foliada o laminar Orientación preferencial de los granos, obtenida durante el proceso de laminado. Ciertas direcciones cristalográficas se alinean en el sentido de la laminación, y un plano preferencial cristalográfico se hace paralelo a la superficie de la hoja o lámina.

Trabajo en caliente Deformación de un metal por encima de su temperatura de recristalización. Durante el trabajo en caliente, sólo se modifica la forma del metal; su resistencia se conserva relativamente sin cambios, porque no ocurre endurecimiento por deformación.

Trabajo en frío Deformación de un metal por debajo de su temperatura de recristalización. Durante el trabajo en frío aumenta el número de dislocaciones, haciendo que el metal se endurezca al mismo tiempo que se modifica su forma.

Trefilado Una técnica de procesamiento por deformación mediante la cual un material es tirado a través de la abertura de un dado.

Zona afectada por el calor Área adyacente a una soldadura, que durante el proceso se calienta por encima de la temperatura crítica a la cual ocurren cambios en la estructura, como crecimiento de grano o recristalización.

PROBLEMAS

7-1 Una barra de metal de 0.505 pulgadas de diámetro, con una longitud calibrada de 2 pulgadas, se sujeta a un ensayo a la tensión. Se efectúan las siguientes mediciones:

Fuerza (lb)	Longitud calibrada (plg)	Diámetro (plg)
27,500	2.2103	0.4800
27,000	2.4428	0.4566
25,700	2.6997	0.4343

Determine el coeficiente de endurecimiento por deformación del metal. ¿El metal será más probablemente CCC, CC o bien HC? Explique.

7-2 Una barra de metal de 1.5 cm de diámetro, con una longitud calibrada de 3 cm, se somete a un ensayo de tensión. Se efectúan las siguientes mediciones:

Fuerza (N)	Longitud calibrada (cm)	Diámetro (cm)
16,240	3.6642	1.2028
19,066	4.4754	1.0884
19,273	5.4663	0.9848

Determine el coeficiente de endurecimiento por deformación para el metal. ¿El metal es más probablemente CCC, CC o HC? Explique.

7-3 En la figura 7-21 se muestra una curva esfuerzo real-deformación real. Determine el coeficiente de endurecimiento por deformación para el metal.

7-4 Una barra de tensión de una aleación Cu-30% Zn tiene un coeficiente de endurecimiento por deformación de 0.50. La barra, que tiene un diámetro inicial de 1 cm y una longitud calibrada inicial de 3 cm, falla a un esfuerzo de deformación ingenieril de 120 MPa. Después de la fractura, la longitud calibrada es 3.5 cm y el diámetro 0.926 cm. No ocurrió encuellamiento. Calcule el esfuerzo real cuando la deformación real es de 0.05 cm/cm.

7-5 La fuente Frank-Read que se muestra en la figura 7-3(e) ha creado cuatro lazos o rizos de dislocación a partir de la línea original de dislocación. Estime la línea de dislocación total presente en la fotografía y determine el porcentaje de incremento en la longitud de las dislocaciones producidas por la deformación.

7-6 Una placa de cobre de 0.25 pulgadas de espesor debe trabajarse en frío un 63%. Determine el espesor final.

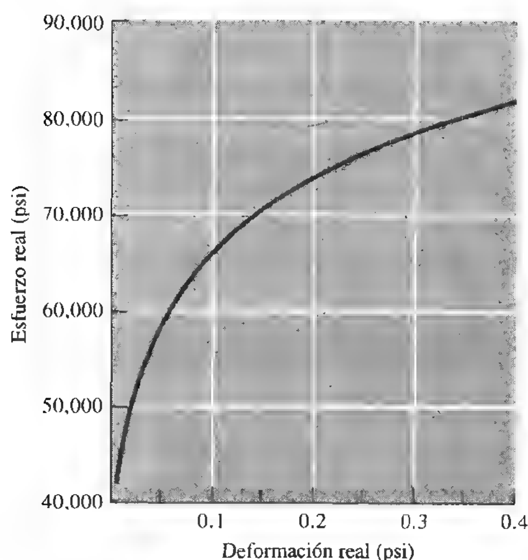


FIGURA 7-21 Curva esfuerzo real-deformación real (para el problema 7-3).

7-7 Una barra de cobre de 0.25 pulgadas de diámetro debe ser trabajada en frío un 63%. Determine su diámetro final.

7-8 Una varilla de cobre de 2 pulgadas de diámetro se reduce a un diámetro de 1.5 pulgadas, y posteriormente se reduce de nuevo a un diámetro final de 1 pulgada. En un segundo caso, la varilla de 2 pulgadas de diámetro se reduce en un solo paso a 1 pulgada de diámetro. Calcule en ambos casos el porcentaje de trabajo en frío.

7-9 Una placa de aluminio 3105 se reduce de 1.75 a 1.15 pulgadas. Determine las propiedades finales de la misma (figura 7-22).

7-10 Una barra de latón de Cu-30% Zn se reduce de un diámetro de 1 pulgada hasta un diámetro de 0.45 pulgadas. Determine las propiedades finales de la barra (figura 7-23).

7-11 Una barra de aluminio 3105 es reducida de 1 pulgada de diámetro a 0.8 pulgadas de diámetro, y luego a 0.6 y finalmente a 0.4. Determine el porcentaje del trabajo en frío y las propiedades después de cada uno de los pasos del proceso. Calcule el porcentaje total de trabajo en frío (figura 7-22).

7-12 Se desea que una barra de cobre tenga una resistencia a la tensión de por lo menos 70,000 psi y un diámetro final de 0.375 pulgadas. ¿Cuál será el diámetro mínimo de la barra original? (Figura 7-6).

7-13 Se desea que una placa de latón Cu-30% Zn originalmente de un espesor de 1.2 pulgadas, tenga un límite elástico superior a 50,000 psi y un porcentaje de elongación de por lo menos 10%. ¿Qué rango de espesores finales deben obtenerse? (Figura 7-23).

7-14 Se desea que una hoja de cobre tenga por lo menos un límite elástico de 50,000 psi y como mínimo 10% de elongación, con un espesor final de 0.12 pul-

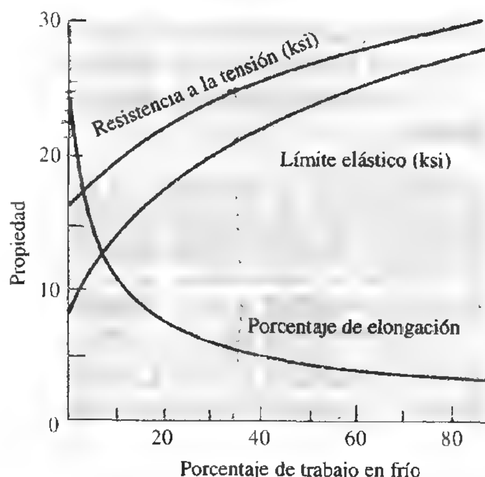


FIGURA 7-22 Efecto del porcentaje del trabajo en frío sobre las propiedades de la aleación 3105 de aluminio.

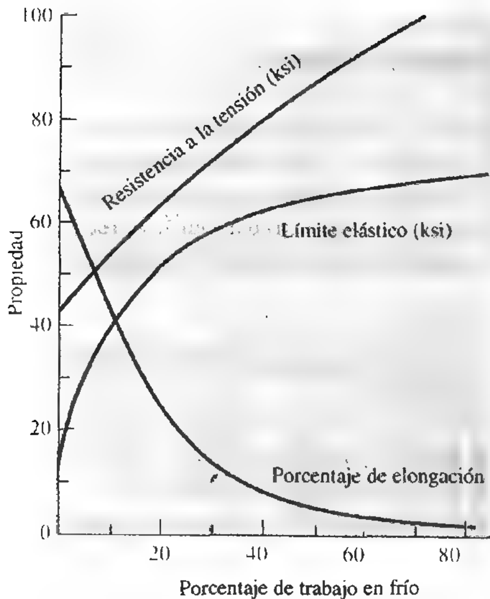


FIGURA 7-23 Efecto del porcentaje de trabajo en frío sobre las propiedades de un latón Cu-30% Zn.

gadas. ¿Qué rango de espesores originales deben ser utilizados? (Figura 7-6).

7-15 Una placa de aluminio 3105 previamente trabajada en frío 20% tiene 2 pulgadas de espesor. Entonces, se trabaja la placa adicionalmente en frío hasta llegar a 1.3 pulgadas. Calcule el porcentaje total de trabajo en frío y determine las propiedades finales de la placa (Figura 7-22.)

7-16 Una tira de aluminio-litio de 0.25 pulgadas de espesor y 2 pulgadas de ancho debe cortarse de una hoja laminada, según se describe en la figura 7-9. La cinta debe ser capaz de soportar una carga de 35,000 libras sin deformación plástica. Determine el rango de orientaciones a partir del cual se puede cortar la tira de la hoja laminada.

7-17 Se desa trefilar un alambre de cobre de 0.3 pulgadas de diámetro con un límite elástico de 20,000 psi hasta llegar a un alambre de 0.25 pulgadas de diámetro.

(a) Encuentre la fuerza de tracción, suponiendo que no exista fricción.

(b) ¿Se romperá el alambre al tirar de él durante el proceso de trefilado? Demuéstrese (figura 7-6).

7-18 Un alambre de aluminio 3105 debe ser trefilado, para obtener alambre de 1 mm de diámetro, con un límite elástico de 20,000 psi.

(a) Encuentre el diámetro original del alambre,

(b) calcule la fuerza de tracción requerida, y

(c) determine si el alambre al trefilarse se romperá durante el proceso (figura 7-22).

7-19 Se obtuvieron los siguientes datos al recocer un metal trabajado en frío.

(a) Estime las temperaturas de recuperación, de recristalización y de crecimiento de grano,

(b) recomiende una temperatura adecuada para un tratamiento térmico de relevado de esfuerzos,

(c) recomiende una temperatura adecuada para un proceso de trabajo en caliente, y

(d) estime la temperatura de fusión de la aleación.

Temperatura de recocido (°C)	Conductividad eléctrica ($ohms^{-1} \bullet cm^{-1}$)	Límite elástico (MPa)	Tamaño de grano (mm)
400	3.04×10^5	86	0.10
500	3.05×10^5	85	0.10
600	3.36×10^5	84	0.10
700	3.45×10^5	83	0.098
800	3.46×10^5	52	0.030
900	3.46×10^5	47	0.031
1000	3.47×10^5	44	0.070
1100	3.47×10^5	42	0.120

7-20 Los siguientes datos se obtuvieron al recocer un metal trabajado en frío.

(a) Estime las temperaturas de recuperación, de recristalización y de crecimiento de grano,

(b) recomiende una temperatura adecuada para obtener un alambre de alta resistencia y alta conductividad eléctrica,

(c) recomiende una temperatura adecuada para un proceso de trabajo en caliente y

(d) estime la temperatura de fusión de la aleación.

Temperatura de recocido (°C)	Esfuerzos residuales (psi)	Límite elástico (psi)	Tamaño de grano (plg)
250	21,000	52,000	0.0030
275	21,000	52,000	0.0030
300	5,000	52,000	0.0030
325	0	52,000	0.0030
350	0	34,000	0.0010
375	0	30,000	0.0010
400	0	27,000	0.0035
425	0	25,000	0.0072

7-21 Una aleación de titanio contiene una dispersión muy fina de partículas minúsculas de Er_2O_3. ¿Cuál será el efecto de estas partículas en la temperatura de creci-

miento de grano y en el tamaño de los granos, a cualquier temperatura de recocido en? Explique.

7-22 Determine el número ASTM de tamaño de grano de cada una de las microfotografías de la figura 7-17, y grafique el número de tamaño de grano en función de la temperatura de recocido.

7-23 Utilizando los datos de la tabla 7-3 grafique la temperatura de recristalización en función de la temperatura de fusión de cada metal, utilizando temperaturas absolutas (Kelvin). Mida la pendiente y compárela con la relación esperada entre ambas temperaturas. ¿Resulta adecuada la aproximación?

7-24 Se desea producir una placa de 0.3 pulgadas de espesor de aluminio 3105 con una resistencia a la tensión de por lo menos 25,000 psi y un porcentaje de elongación de por lo menos 5%. El espesor original de la placa es de 3 pulgadas. El máximo de trabajo en frío en cada paso es del 80%. Describa los pasos de trabajo en frío y de recocido necesarios para fabricar este producto. Compare este proceso con el que recomendaría si pudiera hacer la deformación inicial con trabajo en caliente (figura 7-22).

7-25 Se desea producir un alambre de cobre de 0.2 pulgadas de diámetro, con un límite elástico mínimo de 60,000 psi y un porcentaje mínimo de elongación de 5 %. El diámetro original de la varilla es 2 pulgadas y el trabajo en frío máximo de cada paso 80%. Describa los pasos de trabajo en frío y recocido necesarios para fabricar este producto. Compare el proceso con el que recomendaría si pudiera efectuar la deformación inicial con trabajo en caliente (figura 7-6).



Problemas de diseño

7-26 Diseñe, utilizando alguno de los procesos que se muestran en la figura 7-5, un método para producir cada uno de los productos siguientes. ¿Deberá el proceso incluir trabajo en caliente, trabajo en frío, recocido, o alguna combinación de lo anterior? Explique sus decisiones.

(a) sujetapapeles

(b) vigas en I, que han de ser soldadas para producir una sección de puente

(c) tubería de cobre, que conectará una llave de agua al sistema de tubería de cobre principal

(d) la cinta de acero en una cinta métrica

(e) la cabeza de un martillo de carpintero, formada a partir de una barra redonda

7-27 Se planea unir por soldadura dos hojas de cobre trabajadas en frío. (La soldadura implica calentar el metal a una temperatura lo suficientemente alta para que un material de relleno se funda y se introduzca en la unión.) Diseñe un proceso de soldadura que no ablande el cobre. Explique. ¿Se podrían utilizar temperaturas de soldadura más elevadas, si el material de la hoja fuera una aleación Cu-30% Zn? Explique.

7-28 Se desea producir un alambre de cobre de 1 mm de diámetro, con un límite elástico mínimo de 60,000 psi y un porcentaje mínimo de elongación de 5%. Se iniciará con una varilla de 20 mm de diámetro. Diseñe el proceso mediante el cual se pueda trefilar el alambre. Incluya todos los detalles de importancia y explique.

CAPÍTULO 8

Principios de endurecimiento por solidificación y procesamiento

8-1 Introducción

En prácticamente todos los metales y aleaciones, así como en muchos semiconductores, compuestos, cerámicos y polímeros, el material en algún momento de su procesamiento es líquido. El líquido se solidifica al enfriarse por debajo de su temperatura de solidificación. El material puede ser utilizado tal y como se solidificó o puede ser procesado posteriormente mediante trabajo mecánico o tratamiento térmico. Las estructuras producidas durante la solidificación afectan las propiedades mecánicas e influyen sobre el tipo de procesamiento posterior. En particular, se puede controlar la forma y el tamaño de los granos mediante la solidificación.

Durante la solidificación, el arreglo atómico cambia de un orden de corto alcance a un orden de largo alcance, es decir, a una estructura cristalina. La solidificación requiere de dos pasos: nucleación y crecimiento. La **nucleación** ocurre cuando se forma una pequeña porción sólida dentro del líquido. El **crecimiento** del núcleo ocurre cuando los átomos del líquido se van uniendo al sólido hasta que se acabe el líquido.

En este capítulo se presentan los principios de la solidificación de los materiales puros. En capítulos subsecuentes veremos cómo la solidificación difiere en las aleaciones y en los materiales que están constituidos por varias fases.

8-2 Nucleación

Es de esperarse que un material se solidifique cuando el líquido se enfríe justo por debajo de su temperatura de fusión o congelamiento, ya que la energía asociada con la estructura cristalina del sólido es en ese momento menor que la energía del líquido. Esta diferencia en energía entre líquido y sólido es el cambio de energía libre de volumen ΔG_v; conforme aumenta de tamaño el sólido, ΔG_v se hace mayor.

Sin embargo, cuando se forma el sólido, se crea una interfase entre éste y el resto del líquido (figura 8-1). A esta interfase se le asocia una energía libre de superficie σ; cuanto más grande sea el sólido, mayor será el incremento en energía de superficie. Entonces, el cambio total de energía ΔG, que se muestra en la figura 8-2, es

$$\Delta G = \tfrac{4}{3}\pi r^3 \, \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma, \qquad (8\text{-}1)$$

donde $4/3\pi r^3$ es el volumen de un embrión esférico de radio r; $4\pi r^2$ es el área de la superficie del mismo, σ es la energía libre de superficie y ΔG_v es el cambio de energía libre de volumen, el cual es negativo.

Cuando el sólido es muy pequeño (menor que r^* en la figura 8-2), un crecimiento adicional hace que aumente la energía libre. En vez de crecer, el sólido se vuelve a fundir para reducir la energía libre; entonces, el metal permanece en estado líquido. Este sólido pequeño se conoce como **embrión.** El líquido está subenfriado ya que está por debajo de la temperatura de solidificación al equilibrio. El **subenfriamiento** ΔT es la temperatura de solidificación al equilibrio, menos la temperatura real del líquido.

Pero cuando el sólido es mayor que r^*, el crecimiento adicional hace que la energía total del sistema se reduzca, por lo que el sólido formado es estable. La nucleación ocurrió con éxito y ahora se dará el crecimiento de la partícula sólida denominada **núcleo**.

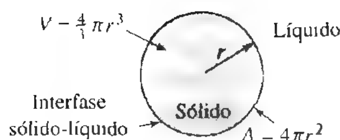


FIGURA 8-1 Se crea una interfase cuando se forma un sólido a partir del líquido.

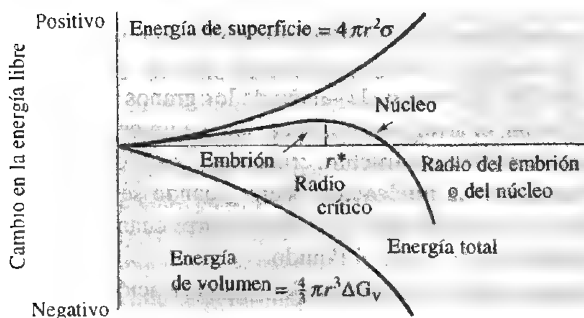


FIGURA 8-2 La energía libre total de un sistema sólido-líquido cambia según el tamaño del sólido. El sólido se denomina embrión si su radio es menor que el radio crítico, y se trata de un núcleo si su radio es mayor que el radio crítico.

Nucleación homogénea Cuando el líquido se enfría lo suficiente por debajo de la temperatura de solidificación de equilibrio, se combinan dos factores para favorecer la nucleación. Primero, se agrupan los átomos para formar embriones más grandes. Segundo, la mayor diferencia en energía libre de volumen entre el líquido y el sólido reduce el tamaño crítico del núcleo. La **nucleación homogénea** ocurre cuando el subenfriamiento es lo suficiente como para causar la formación de un núcleo estable.

El tamaño del **radio crítico** r^* está dado por

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \, \Delta T}, \tag{8-2}$$

donde ΔH_f es el calor latente de fusión, T_m es la temperatura de solidificación de equilibrio en Kelvin, y $\Delta T = T_m - T$ es el subenfriamiento cuando la temperatura del líquido es T. El **calor**

TABLA 8-1 Valores para la temperatura de solidificación, calor latente de fusión, energía de superficie y subenfriamiento máximo observado para materiales seleccionados

Metal	Temperatura de solidificación (°C)	Calor latente de fusión (J/cm^3)	Energía de superficie (J/cm^2)	Subenfriamiento típico para la nucleación homogénea (°C)
Ga	30	488	56×10^{-7}	76
Bi	271	543	54×10^{-7}	90
Pb	327	237	33×10^{-7}	80
Ag	962	965	126×10^{-7}	250
Cu	1085	1628	177×10^{-7}	236
Ni	1453	2756	255×10^{-7}	480
Fe	1538	1737	204×10^{-7}	420
NaCl	801			169
CsCl	645			152
H_2O	0			40

latente de fusión representa el calor cedido durante la transformación de líquido a sólido. Conforme se incrementa el subenfriamiento, el radio crítico requerido para la nucleación disminuye. La tabla 8-1 presenta valores para σ, ΔH_f y subenfriamientos típicos observados de manera experimental para una nucleación homogénea.

EJEMPLO 8-1

Calcule el tamaño del radio crítico y el número de átomos en el núcleo crítico, cuando se forma cobre sólido por nucleación homogénea.

SOLUCIÓN

De la tabla 8-1:

$$\Delta T = 236°\text{C} \qquad T_m = 1085 + 273 = 1358 \text{ K}$$

$$\Delta H_f = 1628 \text{ J/cm}^3$$

$$\sigma = 177 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$$

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \, \Delta T} = \frac{(2)(177 \times 10^{-7})(1358)}{(1628)(236)} = 12.51 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

El parámetro de red para el cobre CCC es $a_0 = 0.3615$ nm $= 3.615 \times 10^{-8}$ cm

$$V_{\text{celda unitaria}} = (a_0)^3 = (3.615 \times 10^{-8})^3 = 47.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$V_{r^*} = \tfrac{4}{3}\pi r^3 = (\tfrac{4}{3}\pi)(12.51 \times 10^{-8})^3 = 8200 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

El número de celdas unitarias en el núcleo crítico es

$$\frac{8200 \times 10^{-24}}{47.24 \times 10^{-24}} = 174 \text{ celdas unitarias}$$

Puesto que en los metales CCC hay 4 átomos en cada celda unitaria, el número de átomos en el núcleo crítico deberá ser:

(4 átomos por celda)(174 celdas por núcleo) = 696 átomos por núcleo ■

Nucleación heterogénea A excepción de experimentos fuera de lo común en laboratorios, la nucleación homogénea nunca ocurre en los metales líquidos. En lugar de ello, las impurezas que están en contacto con el líquido, ya sea en suspensión o sobre las paredes del recipiente que lo contiene, proveen una superficie sobre la cual se puede formar el sólido (figura 8-3). Ahora se tiene un radio de curvatura mayor que el crítico, con una superficie total muy pequeña entre sólido y líquido. Solamente necesitan agruparse unos cuantos átomos para producir una partícula sólida con el radio de curvatura requerido. Para alcanzar este tamaño crítico se necesita menos subenfriamiento, por lo que la nucleación empieza con mayor facilidad. La nucleación sobre superficies de impurezas se conoce como **nucleación heterogénea**.

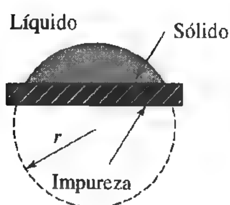


FIGURA 8-3 Una formación de un sólido sobre una impureza puede tener el radio crítico con un incremento menor en energía superficial. Así, con subenfriamientos relativamente bajos puede ocurrir la nucleación heterogénea.

Endurecimiento por tamaño de grano Algunas veces se introducen intencionalmente partículas de impureza en el líquido. Esta práctica se conoce como **refinación de grano** o **inoculación**. por ejemplo, se agrega una combinación de 0.03% de titanio y de 0.01% de boro a muchas aleaciones líquidas de aluminio. Se forman pequeñas partículas de Al_3Ti o de TiB_2 que sirven como sitios para la nucleación heterogénea. La refinación de grano o inoculación produce gran número de granos, cada uno de los cuales empieza a crecer a partir de un núcleo. En los metales, cuanto mayor sea el área superficial de los bordes de grano, mayor será el endurecimiento por tamaño de grano.

Vidrios En enfriamientos muy rápidos, pudiera no haber el tiempo suficiente para que los núcleos se formen y crezcan. Cuando esto ocurre, la estructura líquida se congela, formándose un sólido amorfo o vítreo. La estructura cristalina compleja de muchos materiales cerámicos poliméricos, impide la nucleación de una estructura cristalina durante la solidificación, incluso a bajas velocidades de enfriamiento.

En los metales, sin embargo, se requieren velocidades de enfriamiento de 10^6 °C/s o más para suprimir la nucleación de la estructura cristalina. La producción de vidrios metálicos mediante el enfriamiento rápido así como de otras estructuras únicas, se conoce como **procesamiento por solidificación rápida**. Se obtienen estas altas velocidades de enfriamiento utilizando pequeñas partículas de polvo metálico, o bien formando cintas metálicas delgadas y continuas, de aproximadamente 0.0015 plg de espesor.

Los vidrios metálicos incluyen complejas aleaciones hierro-níquel-boro que contienen cromo, fósforo, cobalto y otros elementos. Algunos vidrios metálicos obtienen resistencias superiores a 500,000 psi, manteniendo al mismo tiempo una tenacidad a la fractura de más de 10,000 psi $\sqrt{\text{plg}}$. Su excelente resistencia a la corrosión, sus propiedades magnéticas y otras propiedades físicas, hacen que estos materiales resulten atractivos para aplicaciones en potencia eléctrica, motores de aeronaves, herramientas y moldes, así como magnetismo.

8-3 Crecimiento

Una vez formados los núcleos, el crecimiento ocurre conforme los átomos se integran a la superficie del sólido. La naturaleza del crecimiento del sólido dependerá de la forma en que se va extrayendo el calor del sistema. Deben extraerse dos tipos de calor: el calor específico del líquido y el calor latente de fusión. El **calor específico** es el calor necesario para cambiar en un grado la temperatura de una unidad de peso de material. El calor específico deberá ser eliminado primero, ya sea por radiación hacia la atmósfera circundante, o por conducción a través del molde que contiene el material, hasta que el líquido se enfríe a su temperatura de solidificación. Antes de que se complete la solidificación deberá eliminarse de la interfase sólido-líquido el calor latente de fusión. La manera en la cual se libere o retire este calor determinará el mecanismo de crecimiento de los núcleos y la estructura final.

Crecimiento planar Cuando un líquido bien inoculado se enfría al equilibrio, la temperatura del líquido es mayor que la temperatura de solidificación, y la temperatura del sólido está en o por debajo de esa temperatura. Durante la solidificación, el calor latente de fusión es eliminado por conducción desde la interfase sólido-líquido, a través del sólido y hacia los alrededores. Cualquier pequeña protuberancia que empiece a crecer en la interfase estará rodeada de líquido con una temperatura mayor a la de solidificación (figura 8-4). El crecimiento de la protuberancia se detendrá hasta que el resto de la interfase la alcance. Este mecanismo de crecimiento se conoce como **crecimiento planar**, y ocurre por el desplazamiento de la interfase sólido-líquido lisa o plana hacia el líquido.

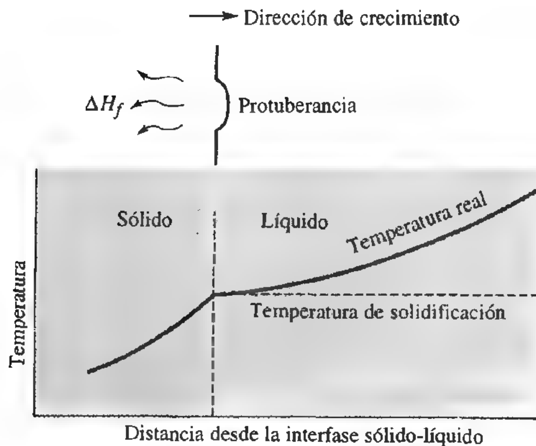


FIGURA 8-4 Cuando la temperatura del líquido está por encima de la temperatura de solidificación, una protuberancia existente en la interfase sólido-líquido no crecerá, conservándose una interfase plana. El calor latente se elimina de la interfase a través del sólido.

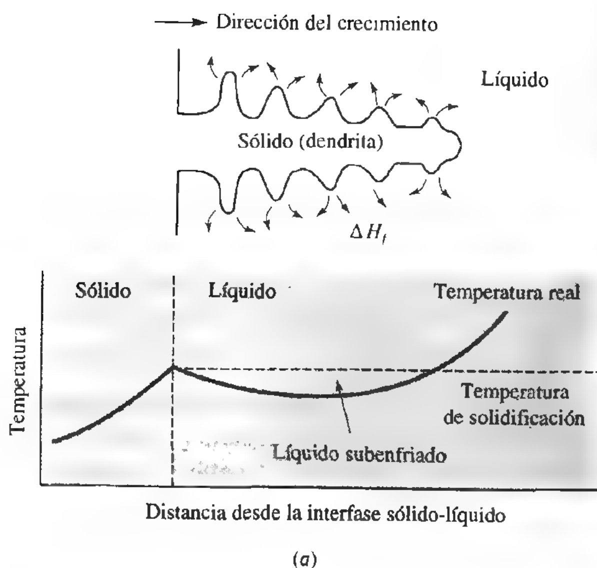
Crecimiento dendrítico Cuando la nucleación es débil, el líquido se subenfría antes de que se forme el sólido (figura 8-5). Bajo estas condiciones, una protuberancia sólida pequeña, llamada **dendrita** se forma y crea en la interfase. Conforme crece la dendrita, el calor latente de fusión pasa al líquido subenfriado, elevando su temperatura hacia la temperatura de solidificación. En los troncos de las dendritas primarias también pueden crecer brazos secundarios y terciarios para acelerar la liberación del calor latente de transformación. El crecimiento dendrítico

continúa hasta que el líquido subenfriado alcanza la temperatura de solidificación. Cualquier líquido restante se solidificará entonces mediante el mecanismo de crecimiento planar. La diferencia entre el crecimiento planar y el dendrítico ocurre debido a las distintas formas de disipar del calor latente. El recipiente o molde debe absorber el calor en el crecimiento planar, mientras que en el crecimiento dendrítico el calor es absorbido por el líquido subenfriado.

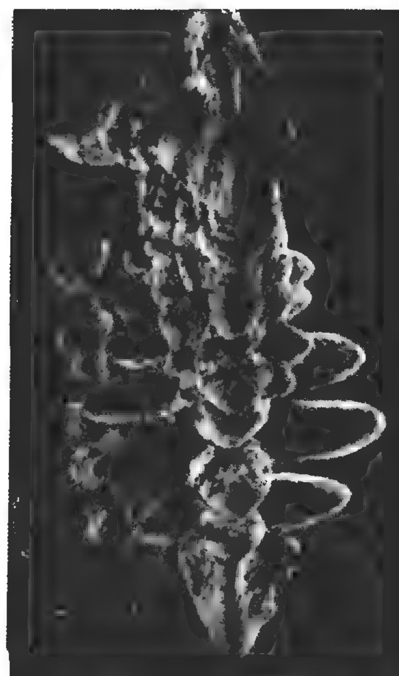
En los metales puros, el crecimiento dendrítico normalmente representa sólo una pequeña fracción del crecimiento total:

$$\text{Fracción dendrítica} = f = \frac{c\Delta T}{\Delta H_f}, \tag{8-3}$$

donde c es el calor específico del líquido. El numerador representa el calor que puede absorber el líquido subenfriado y el calor latente en el denominador representa el calor total que debe liberarse durante la solidificación. Por lo que a mayor subenfriamiento ΔT, mayor crecimiento dendrítico.



(a)



(b)

FIGURA 8-5 (a) Si el líquido está subenfriado, una protuberancia en la interfase sólido-líquido puede crecer rápidamente en forma dendrítica. El calor latente de fusión es absorbido por el líquido subenfriado y se eleva su temperatura hasta la temperatura de solidificación. (b) Microfotografía electrónica de dendritas en el acero (× 15).

8-4 Tiempo de solidificación y tamaño de las dendritas

La rapidez a la cual el sólido crece depende de la velocidad de enfriamiento, o de la rapidez de extracción de calor. Una velocidad de enfriamiento rápida produce una solidificación rápida, o

tiempos de solidificación cortos. Utilizando la ***regla de Chvorinov*** puede calcularse el tiempo t_s requerido para que una fundición simple se solidifique completamente:

$$t_s = B\left(\frac{V}{A}\right)^n, \tag{8-4}$$

donde V es el volumen de la fundición y representa la cantidad de calor que debe ser eliminada, antes de que ocurra la solidificación. A es el área de la superficie de la fundición que está en contacto con el molde y representa la superficie por la cual se va a extraer el calor de la fundición; n es una constante (generalmente 2) y B es la *constante del molde*, la cual depende de las propiedades y temperaturas iniciales tanto del metal como del molde.

EJEMPLO 8-2 Rediseño de una fundición para mejorar su resistencia

Actualmente se produce una pieza de latón en forma de disco de 2 plg de espesor y 18 plg de diámetro. Se cree que si la fundición se solidifica un 25% más aprisa, el aumento en la resistencia a la tensión del material permitirá que la pieza sea más ligera. Diseñe la fundición para lograrlo. Suponga que para este proceso en particular la constante del molde es 22 min/plg^2.

SOLUCIÓN

Esto se puede lograr utilizando el mismo proceso de fundición, pero reduciendo el espesor del material. La fundición menos gruesa se solidificará más aprisa y, debido a este enfriamiento acelerado, tendrá mejores propiedades mecánicas. La regla de Chvorinov nos ayuda a calcular el espesor requerido. Si d es el diámetro y x es el espesor de la pieza, entonces el volumen, el área de la superficie y el tiempo de solidificación de un disco de 2 plg de espesor son:

$$V = (\pi/4)d^2x = (\pi/4)(18)^2(2) = 508.9\,\text{plg}^3$$
$$A = 2(\pi/4)d^2 + \pi dx = 2(\pi/4)(18)^2 + \pi(18)(2) = 622\ \text{plg}^2$$
$$t = B\left(\frac{V}{A}\right)^2 = (22)\left(\frac{508.9}{622}\right)^2 = 14.72\ \text{min}$$

El tiempo de solidificación para la fundición rediseñada deberá ser un 25% más corto que el actual, eso quiere decir que $t_r = 0.75t$:

$$t_r = 0.75t = (0.75)(14.72) = 11.04\ \text{min}$$

Dado que las condiciones del proceso no han sido modificadas, tampoco cambia la constante de molde B. La relación V/A de la nueva fundición es:

$$t_r = B\left(\frac{V}{A}\right)^2 = (22)\left(\frac{V}{A}\right)^2 = 11.04\ \text{min}$$
$$\left(\frac{V}{A}\right)^2 = 0.5018 \quad \text{o} \quad \frac{V}{A} = 0.708$$

Si x es el espesor requerido para la pieza rediseñada, entonces:

$$\frac{V_r}{A_r} = \frac{(\pi/4)d^2x}{2(\pi/4)d^2 + \pi dx} = \frac{(\pi/4)(18)^2(x)}{2(\pi/4)(18)^2 + \pi(18)(x)} = 0.708$$
$$x = 1.68\ \text{plg}$$

Este espesor proporciona el tiempo de solidificación requerido y en concecuencia, el peso total de la fundición se reduce casi un 15%.

■

La solidificación empieza por la superficie desde donde se transfiere el calor hacia el material del molde. La rapidez de solidificación de una fundición se describe mediante la rapidez de crecimiento del espesor d de la capa solidificada:

$$d = k\sqrt{t} - c, \tag{8-5}$$

donde t es el tiempo después del colado, k es una constante para un material de fundición y molde dados, y c es una constante relacionada con la temperatura del colado.

Efecto en la estructura y las propiedades El tiempo de solidificación afecta el tamaño de las dendritas. Normalmente, el tamaño de la dendrita se representa midiendo la distancia entre los brazos dendríticos secundarios (figura 8-6). El **espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios,** EBDS, se reduce cuando la fundición se solidifica con mayor rapidez. Las redes dendríticas más finas y más extensas sirven como un conductor más eficiente del calor latente hacia el líquido subenfriado. El EBDS está relacionado con el tiempo de solidificación por la relación:

$$EBDS = kt_s^m, \tag{8-6}$$

donde m y k son constantes que dependen de la composición del metal. Esta relación se muestra en la figura 8-7 para varias aleaciones. Espaciamientos pequeños entre los brazos dendríticos secundarios producen mayor resistencia mecánica y mejor ductilidad (figura 8-8).

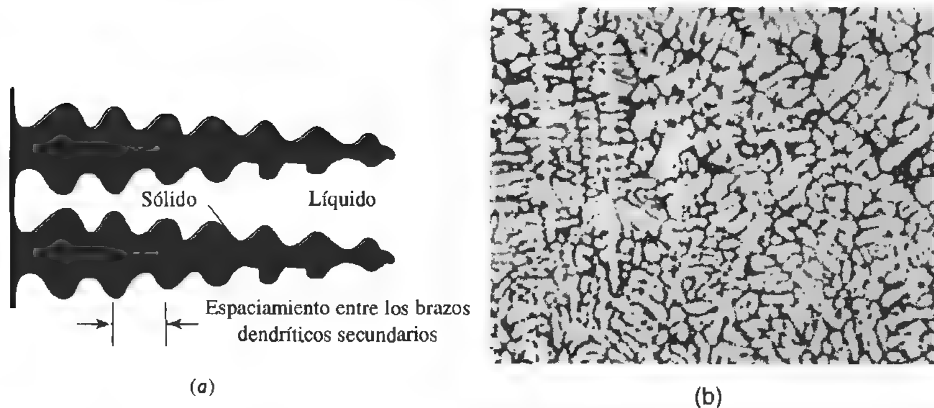


FIGURA 8-6 (a) El espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios (EBDS). (b) Dendritas en una aleación de aluminio (x 50). (*De* Metals Handbook, *Vol. 9, 9a edición, American Society for Metals, 1985.)*

Para producir espaciamientos entre brazos dendríticos secundarios excepcionalmente finos se utiliza un proceso de solidificación rápida; un método común es producir gotas de líquido muy finas mediante procesos especiales de atomización. Las gotas pequeñas se solidifican a una rapidez de aproximadamente 10^4 °C/s Esta velocidad de enfriamiento no es suficientemente rápida para formar un vidrio metálico, pero sí produce una estructura dendrítica fina. Consolidando cuidadosamente las gotitas de sólido mediante procesos de metalurgia de polvos, se pueden obtener propiedades mejoradas del material.

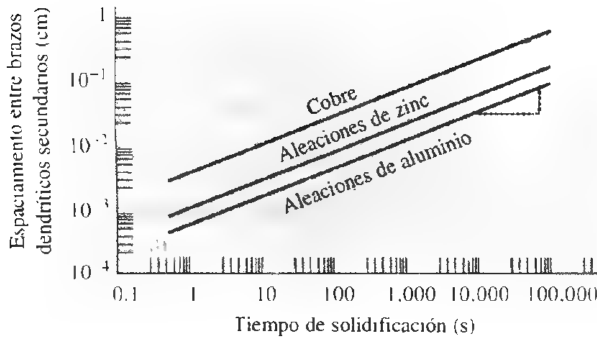


FIGURA 8-7 Efecto del tiempo de solidificación en el espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios de cobre, zinc y aluminio.

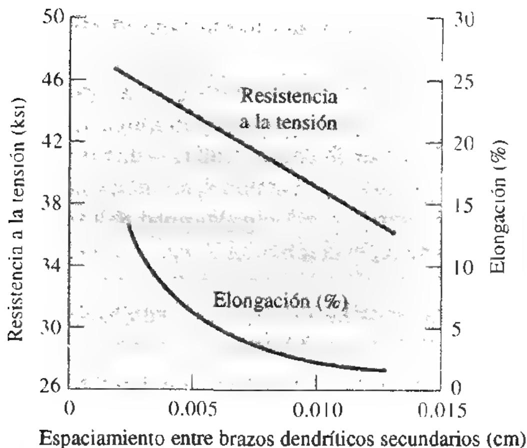


FIGURA 8-8 Efecto del espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios sobre las propiedades de una aleación de aluminio para fundición.

EJEMPLO 8-3

Determine las constantes en la ecuación que describe la relación de espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios y el tiempo de solidificación para aleaciones de aluminio (figura 8-7).

SOLUCIÓN

Se puede leer el valor de EBDS en dos puntos de la gráfica y calcular k y m utilizando ecuaciones simultáneas. Sin embargo, si las escalas en la ordenada y abscisa son iguales para potencias de diez (como en la figura 8-7), se puede obtener el valor de m de la línea en la gráfica log-log midiendo la pendiente directamente. En la figura 8-7, la escala vertical tiene marcadas cinco unidades iguales y la horizontal 12. La pendiente es:

$$m = \frac{5}{12} = 0.42$$

La constante k es el valor de EBDS cuando $t_s = 1$, ya que:

$$\log \text{EBDS} = \log k + m \log t_s$$

Si $t_s = 1$, $m \log t_s = 0$, y EBDS = k, de la figura 8-7:

$k = 8 \times 10^{-4}$ cm

EJEMPLO 8-4

Una barra de aluminio de 4 plg de diámetro se solidifica hasta una profundidad de 0.5 plg por debajo de la superficie, en cinco minutos. Después de 20 minutos, la barra se ha solidificado hasta una profundidad de 1.5 plg. ¿Cuánto tiempo más se requiere para que la barra se solidifique totalmente?

SOLUCIÓN

De nuestras mediciones, podemos determinar las constantes k y c de la ecuación 8-5:

$$0.5 \text{ in.} = k\sqrt{(5 \text{ min})} - c \quad \text{o} \quad c = k\sqrt{5} - 0.5$$
$$1.5 \text{ in.} = k\sqrt{(20 \text{ min})} - c = k\sqrt{20} - (k\sqrt{5} - 0.5)$$
$$1.5 = k(\sqrt{20} - \sqrt{5}) + 0.5$$
$$k = \frac{1.5 - 0.5}{4.472 - 2.236} = 0.447$$
$$c = (0.447)\sqrt{5} - 0.5 = 0.4995$$

La solidificación será completa cuando $d = 2$ plg (la mitad del diámetro, ya que la solidificación está ocurriendo desde toda la superficie):

$$2 = 0.447\sqrt{t} - 0.4995$$
$$\sqrt{t} = \frac{2 + 0.4995}{0.447} = 5.59$$
$$t = 31.27 \text{ min}$$

En la realidad, se encontraría que el tiempo total de solidificación es algo mayor a 31.27 minutos. Conforme la solidificación continúa, se va calentando el molde y es menos eficaz para eliminar el calor de la pieza.

EJEMPLO 8-5 **Diseño de una fundición de aluminio**

Diseñe el espesor de una fundición de aluminio cuya longitud es de 12 plg y su ancho 8 plg, a fin de producir una resistencia a la tensión de 40,000 psi. La constante del molde en la regla de Chvorinov para aleaciones de aluminio coladas en molde de arena, es de 45 min/plg^2.

SOLUCIÓN

A fin de obtener una resistencia a la tensión de 42,000 psi, se requiere un espaciamiento entrebrazos dendríticos secundarios de aproximadamente 0.007 cm (figura 8-8). De la figura 8-7, podemos determinar que el tiempo de solidificación requerido para obtener este espaciamiento es de aproximadamente 300 segundos, es decir 5 minutos. De la regla de Chvorinov:

$$t_s = B\left(\frac{V}{A}\right)^2,$$

donde $B = 45$ min/plg^2 y x es el espesor de la fundición. Dado que la longitud es de 12 plg y el ancho es de 8 plg se tiene que:

$$V = (8)(12)(x) = 96x$$

$$A = (2)(8)(12) + (2)(x)(8) + (2)(x)(12) = 40x + 192$$

$$5 \text{ min} = (45 \text{ min/plg}^2)\left(\frac{96x}{40x + 192}\right)^2$$

$$\frac{96x}{40x + 192} = \sqrt{(5/45)} = 0.333$$

$$96x = 13.33x + 63.9$$

$$x = 0.77 \text{ plg}$$

■

8-5 Curvas de enfriamiento

Podemos resumir nuestro análisis hasta este punto, examinando una curva de enfriamiento, en la cual se muestra cómo cambia la temperatura de un material con el transcurso del tiempo (figura 8-9). El líquido se vierte en un molde a la **temperatura de vaciado**. La diferencia entre la temperatura de vaciado y la temperatura de solidificación es el **sobrecalentamiento**. El líquido se enfría cuando el molde extrae su calor específico, hasta que llega a la temperatura de solidificación. La pendiente de la curva de enfriamiento, antes de que se inicie la solidificación, es la *rapidez de enfriamiento* $\Delta T/\Delta t$.

Si en el metal líquido están presentes núcleos heterogéneos efectivos, el cambio de estado comienza a la temperatura de solidificación. Debido a la generación del calor latente de fusión se produce una meseta o **estabilización térmica**. El calor latente mantendrá el líquido restante a la temperatura de solidificación, hasta que todo el líquido se haya solidificado y no se pueda extraer más calor. En estas condiciones el crecimiento es planar. El **tiempo de solidificación total** de la fundición es el tiempo requerido para eliminar tanto el calor específico del líquido sobrecalentado como el calor latente de fusión y se mide a partir del momento del vaciado, hasta que se completa la solidificación; este tiempo se determina por la regla de Chvorinov. El **tiempo de solidificación local** es el requerido para eliminar sólo el calor latente de fusión en algún sitio particular de la fundición, y se mide a partir del momento en que comienza la solidificación hasta que ésta termina.

8-6 Fundición o estructura de lingote

Los metales fundidos se vacían en moldes, dejando que se solidifiquen. A menudo el molde produce un producto terminado o fundición. En otros casos, el molde produce una forma simple, llamada **lingote**, el cual requiere una deformación plástica o maquinado antes de crear un producto terminado. En el segundo caso se produce una **macroestructura**, que a veces se conoce como **estructura de lingote**, la cual está formada de hasta tres partes (figura 8-10).

Zona templada La **zona templada** es una estrecha banda de granos, orientados al azar y localizada sobre la superficie de la pieza. El metal que está sobre la pared del molde es el primero en enfriarse a una temperatura igual a la temperatura de solidificación. La pared del molde también tiene muchos puntos de contacto en los cuales puede ocurrir la nucleación heterogénea.

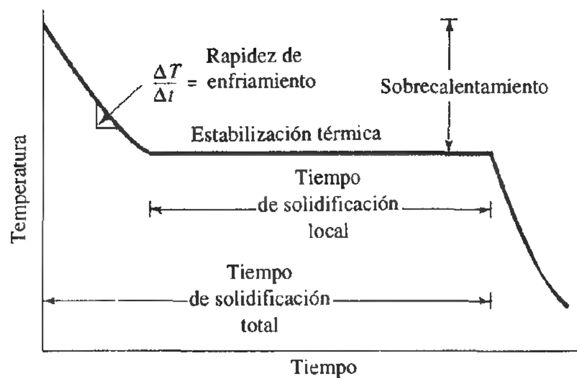


FIGURA 8-9 Curva de enfriamiento para la solidificación de un material puro.

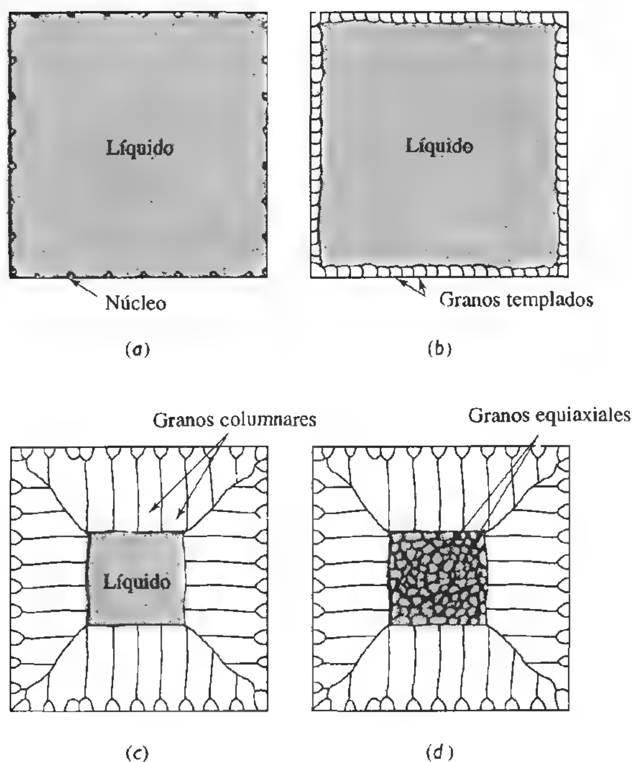


FIGURA 8-10 Desarrollo de la macroestructura de una fundición durante la solidificación: (a) Se inicia la nucleación, (b) se forma la zona templada, (c) un crecimiento preferencial produce la zona columnar y (d) la nucleación adicional crea la zona equiaxial.

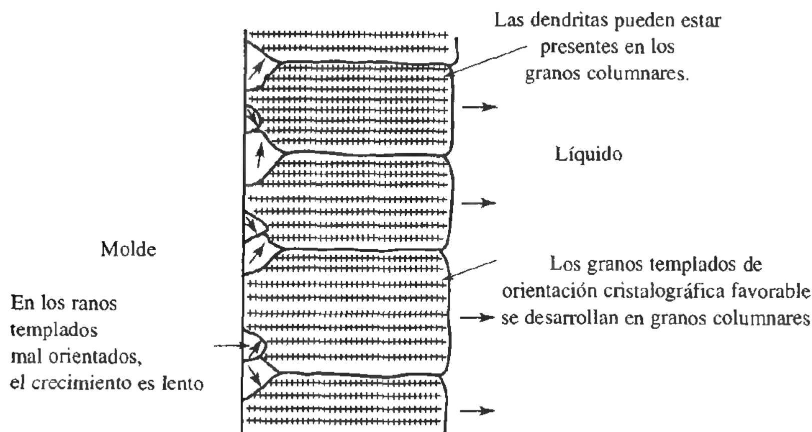


FIGURA 8-11 La competencia en el crecimiento de los granos de la zona templada da como resultado que sólo aquellos granos con orientaciones favorables se desarrollen en granos columnares.

Zona columnar La **zona columnar** contiene granos alargados, orientados en una dirección cristalográfica particular. Conforme el material del molde extrae calor de la fundición, los granos de la zona fría crecen en dirección opuesta al flujo de calor o desde las áreas más frías de la pieza a las más calientes. Esta tendencia por lo general significa que los granos crecerán perpendicularmente a la pared del molde.

Los granos crecen más rápidamente en ciertas direcciones cristalográficas. En los metales que tienen una estructura cristalina cúbica, los granos de la zona fría con una dirección <100> perpendicular a la pared del molde crecerán más aprisa que los granos orientados en otras direcciones cristalográficas (figura 8-11). Finalmente, los granos en la zona columnar tendrán direcciones <100> paralelas entre sí, repercutiendo en propiedades anisotrópicas en esta zona.

La formación de la zona columnar queda determinada principalmente por los fenómenos de crecimiento y no por los de nucleación. Los granos pueden estar compuestos de muchas dendritas si originalmente el líquido está subenfriado. Si no hay subenfriamiento, los granos columnares pueden crecer en forma planar al avanzar la solidificación.

Zona equiaxial Aunque el sólido puede continuar creciendo de manera columnar hasta transformarse todo el líquido, frecuentemente en el centro de la fundición o lingote se forma una zona de granos equiaxiales. La **zona equiaxial** contiene granos nuevos, orientados al azar. A menudo estos granos se generan por una baja temperatura de vaciado o por la incorporación de elementos aleantes, refinadores de grano e inoculantes. Estos granos crecen en forma relativamente redonda o equiaxial, con orientación cristalográfica aleatoria y deteniendo el crecimiento de los granos columnares. La formación de la *zona equiaxial* es un proceso controlado por la nucleación, y hace que esta porción de la fundición presente comportamiento isotrópico.

8-7 Solidificación de los polímeros

La solidificación de los polímeros es significativamente distinta a la de los metales y requiere que largas cadenas de moléculas se alineen muy cerca unas de otras a lo largo de distancias relati-

vamente largas. Al hacerlo, el polímero crece como cristales en forma de lámina (figura 8-12). La región entre cada una de las láminas contiene cadenas de polímeros distribuidas en forma aleatoria.

Además, a partir de un núcleo común crecen agrupamientos de láminas, aunque la orientación de éstas difiere de un agrupamiento a otro. Conforme estos agrupamientos crecen, pueden tener una forma esferoidal que se conoce como **esferulita**. La esferulita está compuesta por muchos agrupamientos individuales de láminas o laminillas con orientación diferente.

Muchos polímeros no se cristalizan al ser enfriados. La velocidad de nucleación del sólido puede ser demasiado lenta o la complejidad de las cadenas poliméricas puede ser tan grande, que no se forma un sólido cristalino. Incluso cuando ocurre la solidificación, la cristalización en los polímeros nunca es completa; quedan presentes regiones amorfas entre laminillas individuales, entre agrupamientos de laminillas, y entre esferulitas.

8-8 Defectos de solidificación

Aunque existen muchos defectos que pudieran generarse durante la solidificación, dos merecen mención especial.

Contracción La mayoría de los materiales son más densos en estado sólido que en estado líquido. Durante la solidificación el material se contrae, es decir, se encoge hasta un 7 por ciento (tabla 8-2). Frecuentemente, la mayor parte de la **contracción** produce **cavidades**, si la solidificación se inicia en toda la superficie de la pieza. Si una de las superficies se solidifica más lentamente que las demás, la contracción aparece en forma de **rechupe** (figura 8-13).

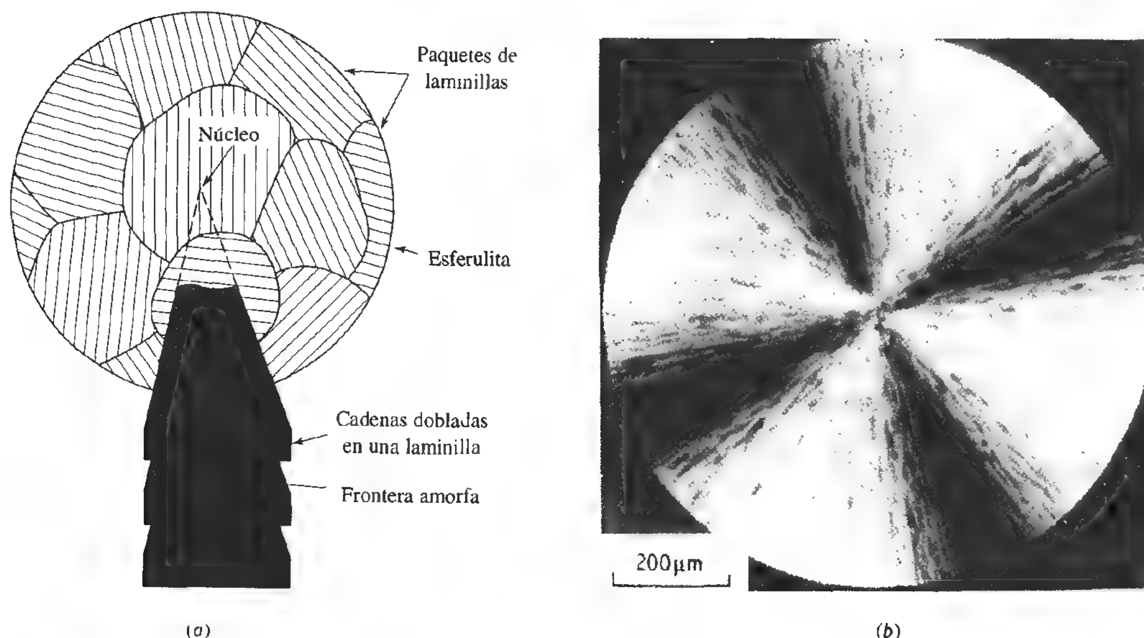


FIGURA 8-12 (a) Estructura de una esferulita en polímeros: la esferulita está formada por agrupamientos de laminillas, cada una de ellas es un cristal individual. Las laminillas contienen cadenas de polímeros ordenados en una estructura cristalina. Una región límite amorfa separa dichas laminillas. (b) Esferulita en el poliestireno (× 8000). (*De R. Young y P. Lovell,* Introduction to Polymers, *2a edición, Chapman & Hall, 1991.*)

TABLA 8-2 Contracción durante la solidificación de algunos materiales seleccionados

Material	Contracción (%)
Al	7.0
Cu	5.1
Mg	4.0
Zn	3.7
Fe	3.4
Pb	2.7
Ga	+ 3.2 (expansión)
H_2O	+ 8.3 (expansión)

Una técnica común para controlar cavidades y rechupes por la contracción volumétrica es colocar un **rebosadero**, es decir, una reserva de metal conectada a la fundición. Conforme el metal se solidifica y se contrae, fluye metal líquido del rebosadero hacia la fundición, para llenar el hueco dejado por la contracción. Sólo es necesario asegurarse que el rebosadero solidifique después de la fundición, y que exista un camino o canal líquido interno que conecte el líquido del rebosadero con el último líquido a solidificar en la pieza. Se puede utilizar la regla de Chvorinov en el diseño del tamaño del rebosadero.

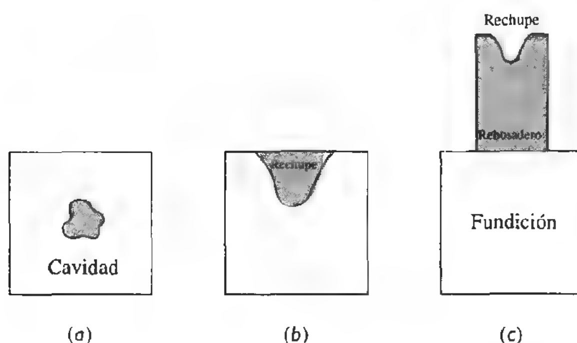


FIGURA 8-13 Pueden ocurrir varios tipos de macrocontracción mediante la solidificación, incluyendo cavidades y rechupes. Se pueden utilizar rebosaderos para compensar la contracción volumétrica.

EJEMPLO 8-6 Diseño de un rebosadero

Diseñe un rebosadero cilíndrico, con una altura igual a dos veces su diámetro, que compense la contracción en una fundición de $2 \times 8 \times 16$ cm (figura 8-14).

SOLUCIÓN

Se sabe que el rebosadero debe solidificarse después de la fundición. Si se desea ser conservador, típicamente se requerirá que la mazarota tarde un 25% más en solidificar que la fundición. Por tanto:

$$t_{\text{rebosadero}} = 1.25t_{\text{fundición}} \quad \text{o} \quad B\left(\frac{V}{A}\right)_r^2 = 1.25B\left(\frac{V}{A}\right)_c^2$$

La constante del molde B es la misma tanto para la fundición como para el rebosadero, por lo que:

$$(V/A)_r = \sqrt{1.25(V/A)_c}$$
$$V_c = (2)(8)(16) = 256 \text{ cm}^3$$
$$A_c = (2)(2)(8) + (2)(2)(16) + (2)(8)(16) = 352 \text{ cm}^2$$

Podemos escribir las ecuaciones para el volumen y área del rebosadero cilíndrico, observando que $H = 2D$:

$$V_r = (\pi/4)D^2H = (\pi/4)D^2(2D) = (\pi/2)\,D^3$$
$$A_r = 2(\pi/4)D^2 + \pi DH = 2(\pi/4)D^2 + \pi D(2D) = (5\pi/2)D^2$$
$$\frac{V_r}{A_r} = \frac{(\pi/2)(D)^3}{(5\pi/2)(D)^2} = \frac{D}{5} > \sqrt{\frac{(1.25)(256)}{352}}$$
$$D = 4.77 \text{ cm} \qquad H = 2D = 9.54 \text{ cm} \qquad V_r = 170.5 \text{ cm}^3$$

Aunque el volumen del rebosadero es menor que el de la pieza fundida, el rebosadero se solidifica más lentamente, debido a su forma compacta. ■

La contracción interdendrítica consiste en la formación de poros debido a contracciones volumétricas entre las dendritas (figura 8-15). Este defecto, también conocido como *microcontracción o porosidad por contracción*, es difícil de evitar mediante rebosaderos, las altas velocidades de enfriamiento pueden reducir los problemas de la contracción interdendrítica; las dendritas pueden reducirse en su longitud, permitiendo que el líquido fluya a través de la red dendrítica hacia la interfase del frente de solidificación. Además, cualquier contracción remanente puede hacerse más fina y más uniformemente distribuida.

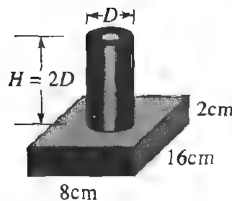


FIGURA 8-14 Geometría de la pieza y su rebosadero (para el ejemplo 8-6).

Porosidad gaseosa Muchos metales en estado líquido disuelven gran cantidad de gas. Por ejemplo, el aluminio líquido permite la incorporación de hidrógeno en solución. Sin embargo, al solidificarse, el aluminio sólo puede retener en su estructura una pequeña fracción del gas (figura 8-16). El hidrógeno excedente forma burbujas que pueden quedar atrapadas en el metal sólido, produciendo **porosidad gaseosa**. La cantidad de gas que se puede disolver en un metal fundido está dada por la **ley de Sievert**:

$$\text{Porcentaje de gas} = K\sqrt{p_{\text{gas}}}, \tag{8-7}$$

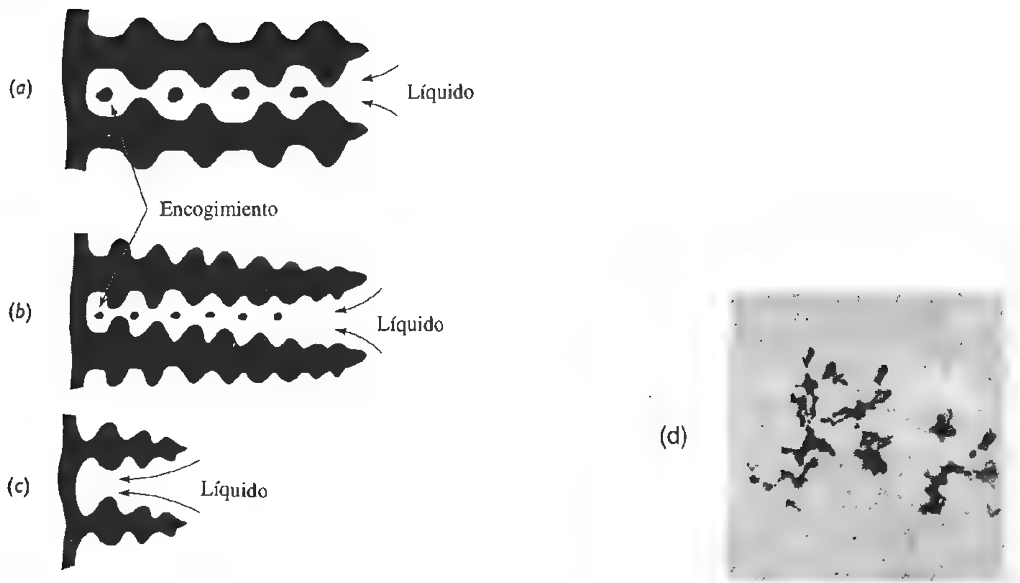


FIGURA 8-15 (a) Puede ocurrir contracción volumétrica del líquido que se encuentra entre los brazos dendríticos. A menor espaciamiento entre los brazos de las dendritas, se obtendrá una porosidad más pequeña y uniformemente distribuida (b). Si los brazos primarios son cortos evitarán que la contracción ocurra (c). La contracción interdendrítica en una aleación de aluminio se muestra en (d) (×80).

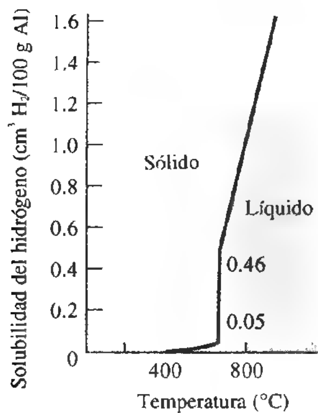


FIGURA 8-16 Solubilidad del hidrógeno en aluminio cuando la presión parcial de H_2 = 1 atmósfera.

donde p_{gas} es la presión parcial del gas en contacto con el metal y K es una constante específica para un sistema metal-gas particular, que aumenta con el incremento de temperatura. Se puede minimizar la porosidad del gas en fundiciones manteniendo baja la temperatura del líquido: agregando materiales al líquido para que se combinen con dicho gas formando un sólido, o asegurándose de mantener baja la presión parcial de dicho gas. Esto último se puede conseguir colocando el metal fundido en una cámara de vacío, o haciendo pasar burbujas de gas inerte a través de dicho metal. Dado que p_{gas} tiene un valor bajo cuando el metal líquido se somete a vacío o a burbujeo, el gas disuelto abandonará el metal, y se introducirá en el sistema que genera el vacío o en las burbujas de gas inerte.

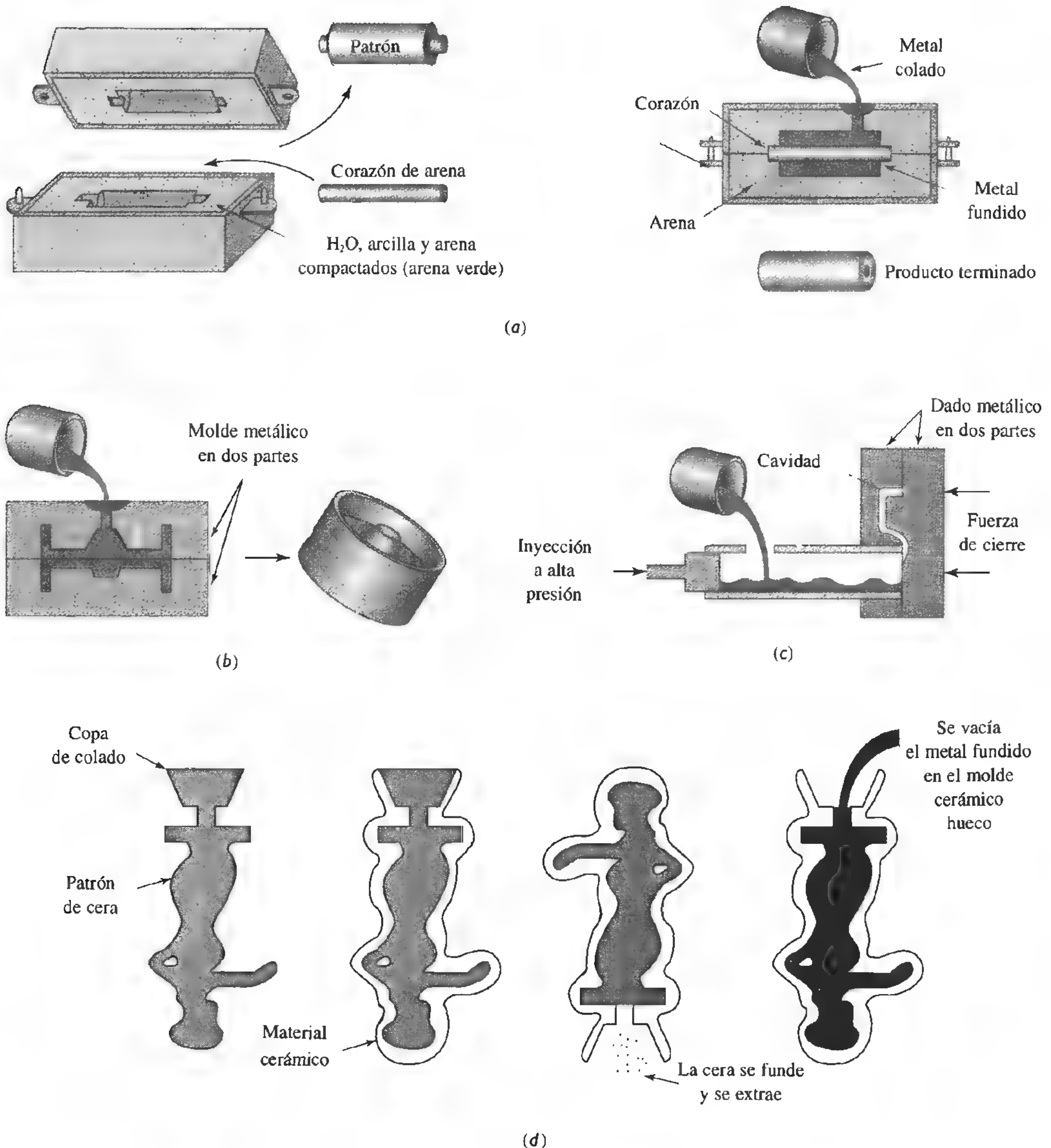


FIGURA 8-17 Cuatro procesos de fundición típicos: (a) Moldeo en arena verde, en el cual se compacta arena arcillosa alrededor de un patrón. Los corazones de arena pueden producir cavidades internas en la fundición. (b) El proceso de colado en molde permanente, en el cual se vacía el metal líquido en un molde de hierro o de acero. (c) Proceso de inyección a presión, en el cual se inyecta el metal a alta presión en un molde de acero. (d) Proceso de moldeo por revestimiento o a la cera perdida, en el cual un patrón de cera es recubierto por un producto cerámico; después se funde la cera y se extrae para posteriormente vertir el metal dentro del molde.

EJEMPLO 8-7 **Diseño de un proceso de degasificación**

Después de fundirse a la presión atmosférica, el cobre contiene en su peso 0.01% de oxígeno. Para asegurarse de que las piezas de fundición no tengan porosidad gaseosa, se desea reducir el porcentaje a menos de 0.00001% antes del vaciado. Diseñe un proceso de degasificación para el cobre.

SOLUCIÓN

Se puede resolver este problema de varias maneras. En una de ellas, el cobre líquido se coloca en una cámara de vacío; el oxígeno es entonces extraído del líquido y arrastrado hacia el sistema de vacío. El vacío que se requiere puede estimarse a partir de la ley de Sievert:

$$\frac{\%\mathrm{O}_{\text{inicial}}}{\%\mathrm{O}_{\text{vacío}}} = \frac{K\sqrt{p_{\text{inicial}}}}{K\sqrt{p_{\text{vacío}}}} = \sqrt{\left(\frac{1}{p_{\text{vacío}}}\right)}$$

$$\frac{0.01\%}{0.00001\%} = \sqrt{\left(\frac{1}{p_{\text{vacío}}}\right)}$$

$$\frac{1}{p_{\text{vacío}}} = (1000)^2 \quad \text{o} \quad p_{\text{vacío}} = 10^{-6} \text{ atm}$$

Otro procedimiento sería introducir una aleación de cobre al 15% de fósforo. El fósforo reacciona con el oxígeno para producir P_2O_5, que flota sobre el líquido, mediante la reacción:



$5O + 2P \quad P_2O_5$

Generalmente debe agregarse de 0.01 a 0.02% P para eliminar el oxígeno.

8-9 Procesos de fundición

La figura 8-17 resume cuatro de las docenas de procesos de fundición comerciales. Los procesos de moldeo en arena incluyen moldeo con arena verde, en el cual los granos de arena sílica (SiO_2) unidos con arcilla húmeda, se compactan alrededor de un patrón removible. Los procesos de colado en molde cerámico utilizan un material cerámico de grano fino para fabricar el molde en forma de pasta espesa que se vierte alrededor de un patrón reutilizable, el cual es retirado cuando el material cerámico se endurece. En la fundición por revestimiento o a la cera perdida, la pasta cerámica recubre un patrón de cera. Una vez que el molde se seca y se endurece, se funde la cera y se saca de la carcaza cerámica, dejando en su sitio una cavidad, que será llenada con metal fundido.

En los procesos de molde permanente y de fundición a presión, se maquina en metal una cavidad. Una vez que el líquido vertido se solidifica en la cavidad, se abre el molde, se quita la pieza y se vuelve a utilizar dicho molde. Estos procesos tienden a proporcionar las fundiciones de la más alta resistencia, en razón de su rápida solidificación. Los moldes cerámicos, incluyendo los que se utilizan en el procedimiento de revestimiento o a la cera perdida son buenos aislantes, y dan piezas fundidas de enfriamiento más lento y de más baja resistencia mecánica.

Colada continua También se pueden producir perfiles metálicos continuos mediante el proceso de colado o fundición. La figura 8-18 muestra un método común para la producción de placas y barras de acero. El metal líquido es alimentado desde un recipiente hacia un molde de

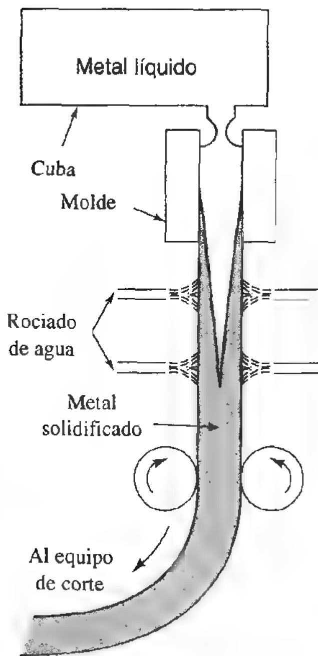


FIGURA 8-18 Colada continua vertical, típica en la producción de muchos productos de acero. El metal líquido contenido en la cuba se vacía y solidifica parcialmente en un molde de cobre.

cobre enfriado por agua, que enfría rápidamente la superficie del acero. El acero parcialmente solidificado es extraído del molde a la misma velocidad que otra porción de acero líquido al entrar en dicho molde. El centro del perfil de acero termina su solidificación fuera del molde. La tira de material continuo se corta a las longitudes apropiadas mediante máquinas de corte especiales que viajan a la misma velocidad que la cinta de acero. Se utilizan procedimientos similares para obtener perfiles o listones de aluminio, cobre e incluso vidrios cerámicos.

EJEMPLO 8-8 Diseño de una máquina de colada continua

La figura 8-19 muestra un método para la colada continua de una placa de aluminio de 0.25 plg de espesor y 48 plg de ancho, que será laminada en hojas. El aluminio líquido se introdu-

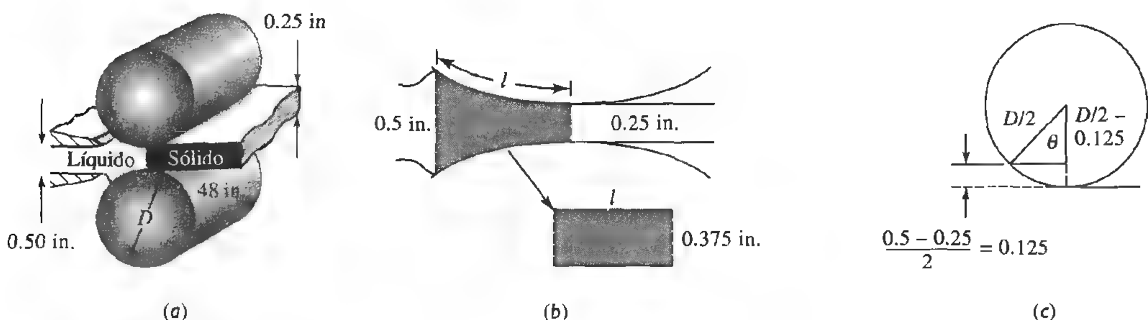


FIGURA 8-19 Colada continua horizontal del aluminio (para el ejemplo 8-8).

ce entre dos rodillos grandes de acero que giran lentamente. Se desea que este metal termine su solidificación justo al salir del par de rodillos. Los rodillos actúan como molde permanente, con una constante de molde B de aproximadamente 5 min/plg^2, cuando se vacía aluminio con un sobrecalentamiento adecuado. Diseñe los rodillos requeridos para este proceso.

SOLUCIÓN

Sería útil simplificar la geometría, de manera que pudiéramos determinar un tiempo de solidificación para la fundición. Supongamos que el área sombreada en la figura 8-19(b) representa la "fundición" y que se puede expresar como el espesor promedio multiplicado por una longitud y un ancho. El espesor promedio es (0.50 plg + 0.25 plg)/2 = 0.375 plg. Entonces:

$$V = (\text{espesor})(\text{longitud})(\text{ancho}) = 0.375lw$$
$$A = 2(\text{longitud})(\text{ancho}) = 2lw$$
$$\frac{V}{A} = \frac{0.375lw}{2lw} = 0.1875$$

En la regla de Chvorinov se utilizará sólo el área directamente en contacto con los rodillos, ya que de otras superficies no se transfiere nada o prácticamente nada de calor. El tiempo de solidificación debería ser:

$$t_s = B\left(\frac{V}{A}\right)^2 = (5)(0.1875)^2 = 0.175 \text{ min}$$

Para que la placa se mantenga en contacto con los rodillos durante este tiempo, se deberá diseñar el diámetro de los rodillos y su velocidad de rotación. La figura 8-19(c) muestra que el ángulo θ entre los puntos en los cuales el líquido entra y sale de los rodillos es:

$$\cos\theta = \frac{(D/2) - 0.125}{(D/2)} = \frac{D - 0.0625}{D}$$

La velocidad de la superficie de los rodillos es el producto de la circunferencia y la velocidad angular de los mismos, $v = \pi DR$, estando R en revoluciones/minuto. La velocidad v también es la rapidez a la cual podemos producir la placa de aluminio. El tiempo requerido para que los rodillos recorran la distancia l deberá ser igual al tiempo requerido de solidificación.

$$t = \frac{l}{v} = 0.175 \text{ min}$$

La longitud l es la fracción del diámetro del rodillo que está en contacto con el aluminio durante la solidificación y ésta está dada por:

$$l = \frac{\pi D\theta}{360}$$

Entonces, sustituyendo l y v en la ecuación correspondiente al tiempo:

$$t = \frac{l}{v} = \frac{\pi D\theta}{360\pi DR} = \frac{\theta}{360R} = 0.175$$

$$R = \frac{\theta}{(360)(0.175)} = 0.0159\theta$$

Existe una diversidad de combinaciones de D y de R que dan la velocidad de solidificación requerida. Calculemos θ para varios diámetros y a continuación determinemos la R requerida.

D	θ	l	$R = 0.01590$	$v = \pi DR$
24 plg	4.1359	0.866 plg	0.066 rev/min	4.98 plg/min
36 plg	3.3767	1.061 plg	0.054 rev/min	6.11 plg/min
48 plg	2.9242	1.225 plg	0.047 rev/min	7.09 plg/min
60 plg	2.6154	1.369 plg	0.042 rev/min	7.92 plg/min

Conforme se incrementa el diámetro de los rodillos, aumenta también el área de contacto (l) entre rodillos y metal. Esto, a su vez, da lugar a la posibilidad de una velocidad superficial más rápida (v) de los rodillos, incrementándose la velocidad de producción de placa. Sin embargo, los rodillos del diámetro mayor no necesitan girar tan rápidamente para obtener estas velocidades.

Al seleccionar nuestro diseño final, preferiremos utilizar el mayor diámetro de rodillo práctico para asegurar grandes velocidades de producción. Sin embargo, conforme los rodillos son de mayor diámetro, éstos y su equipo de soporte se hacen también más costosos.

En la operación real del proceso de colada continua se podrían utilizar velocidades más rápidas, ya que la placa no requiere que esté totalmente solidificada en el momento de salir de los rodillos.

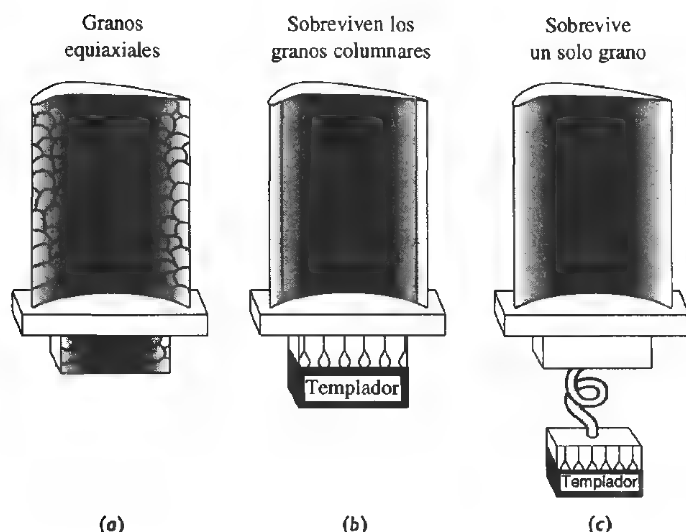


FIGURA 8-20 Control de la estructura granular en los álabes de turbina: (a) Granos equiaxiales convencionales, (b) granos columnares solidificados direccionalmente, y (c) monocristal.

Solidificación direccionada Existen algunas aplicaciones donde no es deseable tener una estructura de granos equiaxiales en la pieza. Las fundiciones que se utilizan para las aspas y los álabes de los motores de turbina son un ejemplo (figura 8-20). Estas piezas de fundición a me nudo se fabrican a partir de superaleaciones de cobalto o de níquel por fundición a la cera perdida.

En las piezas fundidas convencionalmente, se produce una estructura de granos equiaxiales. Sin embargo, las aspas y los álabes para motores de turbina y de reacción fallan a lo largo de los bordes de grano transversales. Se obtienen mejores resistencias a la termofluencia y a la fractura, utilizando la técnica de solidificación direccionada (SD). En el proceso SD, se calienta el molde desde un extremo y se enfría desde otro, produciendo una microestructura columnar que tiene todos los bordes de grano en la dirección longitudinal de la pieza. No existen bordes de grano en la dirección transversal [figura 8-20(b)].

Aún mejores propiedades pueden obtenerse utilizando una técnica de monocristal. De nuevo la solidificación comienza en forma de granos columnares en una superficie fría; sin embargo, debido a la conexión helicoidal, solamente un gano columnar puede crecer en el cuerpo principal de la pieza [figura 8-20(c)]. La pieza de un solo cristal no tiene absolutamente ningún borde de grano y tiene sus planos y direcciones cristalográficas en orientación óptima.

8-10 Solidificación y unión de los metales

La solidificación también es importante en la unión de los metales mediante la **soldadura por fusión**. En los procesos de soldadura por fusión, una porción de los metales a unir se funde y, en muchos casos, se agrega un metal fundido adicional. La zona donde se tiene metal líquido se conoce como **zona de fusión** (figura 8-21). Cuando posteriormente la zona de fusión solidifica, las piezas originales de metal quedan unidas entre sí.

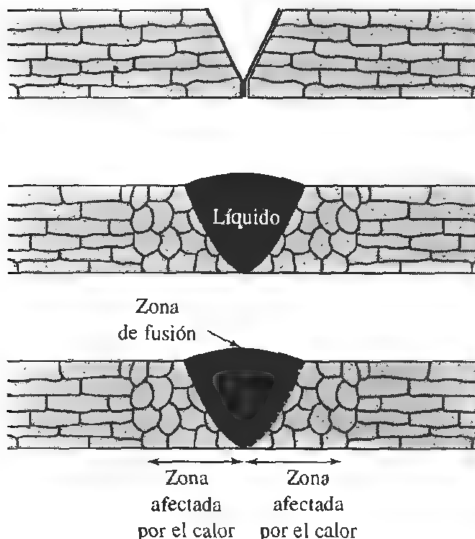


FIGURA 8-21 Diagrama esquemático de la zona de fusión y de la solidificación durante la soldadura por fusión: (a) Unión preparada para la soldadura, (b) soldadura a su temperatura máxima, con la unión llena de metal de aporte en estado líquido y (c) soldadura después de la solidificación.

Durante la solidificación de la zona de fusión, no se requiere nucleación. El sólido simplemente empieza a crecer en forma columnar a partir de granos existentes. El crecimiento de los granos sólidos en la zona de fusión a partir de granos preexistentes se conoce como **crecimiento epitaxial.**

La estructura y las propiedades de la zona de fusión dependen de muchas de las mismas variables involucradas en los procesos de fundición de metales. La adición de agentes inoculantes a la zona de fusión reduce el tamaño de grano. Velocidades rápidas de enfriamiento o tiempos cortos de solidificación promueven una microestructura más fina y mejores propiedades. Los factores que incrementan la velocidad de enfriamiento son un mayor espesor del material; zonas de fusión más pequeñas; temperatura inicial del metal baja y ciertos procesos de soldadura. Por ejemplo, la soldadura oxiacetilénica utiliza flamas de relativamente baja intensidad; en consecuencia, los tiempos de soldadura son largos y el metal sólido circundante, que se pone muy caliente, no es un enfriador térmico efectivo. Pero los procesos de soldadura por arco proporcionan una fuente de calor más intensa, minimizando así el calentamiento del metal circundante y proporcionando un enfriamiento más rápido. Las soldadoras láser y de haz de electrones son fuentes excepcionalmente intensas de calor; producen velocidades muy rápidas de enfriamiento y soldaduras potencialmente resistentes.

RESUMEN

Una de las primeras oportunidades de controlar la estructura y propiedades mecánicas de un material ocurre durante su solidificación. Podemos controlar el tamaño y la forma de los granos para mejorar sus propiedades generales; para obtener propiedades uniformes o, si así lo deseamos, para obtener un comportamiento anisotrópico. Estos objetivos se cumplen al controlar la nucleación y el crecimiento del material sólido a partir de su estado líquido.

- La nucleación produce una partícula sólida de tamaño crítico a partir de la fundición líquida.
  - La nucleación homogénea requiere grandes subenfriamientos del líquido y no es común en el procesamiento normal de solidificación.
  - Introduciendo partículas extrañas en el líquido, se disponen de núcleos para una nucleación heterogénea. En la práctica, mediante la inoculación o la refinación de grano, este proceso permite controlar el tamaño de grano de la fundición.
  - El enfriamiento rápido del líquido puede impedir tanto la nucleación como el crecimiento, resultando en sólidos amorfos, es decir vítreos, con propiedades mecánicas y físicas fuera de lo común.
- El crecimiento ocurre conforme los núcleos crecen en la fundición líquida. Puede ocurrir crecimiento planar o crecimiento dendrítico.
  - En el crecimiento planar, crecerá una interfase lisa o plana sólida-líquida con poco o ningún subenfriamiento del líquido. Algunos procesos de solidificación direccionada especiales aprovechan el crecimiento planar.
  - El crecimiento dendrítico ocurre cuando el líquido está subenfriado. Un enfriamiento rápido o un tiempo de solidificación breve, produce una estructura dendrítica más fina y a menudo consigue propiedades mecánicas mejoradas.
- La regla de Chvorinov, $t_s = B(V/A)^n$, puede utilizarse para estimar el tiempo de solidificación de la fundición.

Mediante el control de la nucleación y del crecimiento, se le puede dar a una pieza fundida una estructura de granos columnares, una estructura de granos equiaxiales, o una mezcla de ambas. Es común un comportamiento isotrópico de los granos equiaxiales, en tanto se encuentra comportamiento anisotrópico en los granos columnares.

En los métodos comerciales de procesamiento por solidificación, se pueden controlar los defectos en una pieza fundida (como la contracción por solidificación o la porosidad ga-

seosa) mediante un diseño apropiado de fundición y de sistema de rebosaderos, o mediante un tratamiento adecuado del metal líquido antes de la fundición.

GLOSARIO

Calor específico Grado térmico requerido para cambiar en un grado la temperatura de una unidad de peso del material.

Calor latente de fusión ΔH_f El generado o liberado al solidificar un líquido. El calor latente de fusión está relacionado con la diferencia en energía entre el sólido y el líquido.

Cavidad por contracción o rechupe Hueco grande en forma de cono desde la superficie hasta el interior de una fundición, causado por la contracción volumétrica ocurrida durante la solidificación.

Cavidad por contracción Hueco grande dentro de una fundición causado por la contracción volumétrica que ocurre durante la solidificación.

Contracción interdendrítica Poros pequeños, frecuentemente aislados, entre los brazos dendríticos formados por la contracción que acompaña a la solidificación. También conocida como microcontracción o porosidad por contracción.

Crecimiento Proceso físico mediante el cual una fase nueva incrementa su tamaño. En el caso de la solidificación, esto se refiere a la formación de un sólido estable conforme se solidifica el líquido.

Crecimiento epitaxial Crecimiento de un líquido en un material sólido existente sin necesidad de nucleación.

Crecimiento planar Aumento de tamaño de una interfase sólido-líquido, lisa o plana, durante la solidificación, cuando no se tiene un líquido subenfriado.

Dendrita Estructura arboriforme del sólido que crece cuando ocurre la nucleación en un líquido subenfriado.

Embrión Pequeña partícula de sólido que se forma a partir del líquido conforme se aglomeran o agrupan los átomos. El embrión es demasiado pequeño para seguir creciendo.

Esferulita Cristales de forma esférica producidos cuando se solidifican ciertos polímeros.

Espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios (EBDS) Distancia entre los centros de dos brazos dendríticos secundarios adyacentes.

Estabilización térmica Meseta en la curva de enfriamiento durante la solidificación de un material. La estabilización térmica se genera por la salida del calor latente de fusión durante la solidificación.

Estructura de lingote Macroestructura de una fundición, incluyendo la zona templada, la zona columnar y la zona equiaxial.

Inoculación Adición controlada de elementos o partículas para incrementar la nucleación heterogénea y por lo tanto el número de granos en una fundición.

Ley de Sievert "La cantidad de un gas que se disuelve en un metal es proporcional a la presión parcial del gas en los alrededores."

Macroestructura Características de la estructura de los materiales que generalmente puede ser observada a simple vista.

Nucleación Proceso físico mediante el cual se produce una nueva fase dentro de un material. En el caso de la solidificación, significa la formación de un sólido minúsculo y estable dentro del líquido.

Núcleo Partícula diminuta de sólido que se forma a partir del líquido conforme se juntan los átomos. Cuando las partículas son lo suficientemente grandes para ser estables, ha ocurrido el proceso de nucleación y puede iniciarse el crecimiento del sólido.

Nucleación heterogénea Formación de un sólido de tamaño crítico a partir del líquido sobre la superficie de alguna impureza.

Nucleación homogénea Formación de un sólido de tamaño crítico a partir del líquido por la aglomeración o agrupamiento de un gran número de átomos a un subenfriamiento alto.

Porosidad de gas o gaseosa Burbujas de gas atrapadas dentro de una fundición durante su solidificación, causadas por la menor solubilidad del gas al estado sólido en comparación con la solubilidad al estado líquido.

Proceso por solidificación rápida Producción de estructuras únicas en los materiales, al someterlos a velocidades de enfriamiento extraordinariamente altas durante la solidificación.

Radio crítico r^* Tamaño mínimo del núcleo que deben formar los átomos al agruparse en el líquido, antes de que la partícula sólida sea estable y empiece a crecer.

Rebosadero Depósito con metal líquido adicional que está conectado a una fundición. Si el rebosadero se solidifica después de la fundición, proveerá metal líquido para compensar las contracciones.

Refinación de grano Adición de núcleos heterogéneos de manera controlada para incrementar el número de granos en una fundición.

Regla de Chvorinov Tiempo de solidificación de una fundición que es directamente proporcional al cuadrado de la relación volumen-a-superficie de la fundición.

Sobrecalentamiento Temperatura de vaciado menos la temperatura de solidificación.

Soldadura por fusión Procesos de unión en los cuales debe fundirse una porción de los materiales para tener una buena unión.

Subenfriamiento Temperatura a la cual debe enfriarse el metal líquido por debajo de la temperatura de solidificación al equilibrio, antes de que ocurra la nucleación.

Temperatura de vaciado Grado térmico de un metal al momento de ser vaciado en un molde durante el proceso de fundición.

Tiempo de solidificación local Periodo requerido para que solidifique un sitio particular de una fundición, una vez que se ha iniciado la nucleación.

Tiempo de solidificación total Periodo requerido para que la fundición se solidifique totalmente una vez vaciada en el molde.

Zona equiaxial Región de granos orientados al azar, como resultado de una nucleación generalizada en el centro de una fundición.

Zona de fusión Porción del material que se calienta hasta el estado líquido durante el proceso de soldadura. La solidificación de esta zona proporciona la unión.

Zona columnar Región de granos alargados, con una orientación cristalográfica preferencial, formada como resultado del crecimiento competitivo durante la solidificación de una fundición

Zona templada Región de granos pequeños orientados al azar, que se forman en la superficie de una fundición, como resultado de una nucleación heterogénea.

PROBLEMAS

8-1 Suponga que se subenfría el níquel líquido hasta que ocurra la nucleación homogénea. Calcule

(a) el radio crítico del núcleo requerido y

(b) el número de átomos de níquel en el núcleo.

Suponga que el parámetro de red para el níquel sólido CCC es 0.356 nm.

8-2 Suponga que el hierro líquido es subenfriado hasta que ocurre la nucleación homogénea. Calcule

(a) el radio crítico del núcleo requerido y

(b) el número de átomos de hierro en el núcleo.

Suponga que el parámetro de red para el hierro sólido CC es 2.92 Å.

8-3 Suponga que el níquel sólido pudo nuclearse de manera homogénea con un subenfriamiento de sólo 22°C. ¿Cuántos átomos tendrían que aglomerarse de manera espontánea para que esto ocurriera? Suponga

que el parámetro de red para el níquel sólido CCC es 0.356 nm.

8-4 Suponga que el hierro sólido pudo nuclearse de manera homogénea con un subenfriamiento de solamente 15°C. ¿Cuántos átomos tendrían que aglomerarse de manera espontánea para que esto ocurriera? Suponga que el parámetro de red del hierro sólido CC es 2.92 Å.

8-5 Calcule la fracción de solidificación que ocurrirá dendríticamente al nuclear el hierro

(a) a un subenfriamiento de 10°C,

(b) a un subenfriamiento de 100°C y

(c) de manera homogénea.

El calor específico del hierro es 5.78 J /cm^3 · °C.

8-6 Calcule la fracción de solidificación que ocurre de manera dendrítica al nuclear la plata

(a) a un subenfriamiento de 10°C,

(b) a un subenfriamiento de 100°C y

(c) de manera homogénea.

El calor específico de la plata es 3.25 J /cm^3 · °C.

8-7 El análisis de una fundición de níquel sugiere que el 28% del proceso de solidificación ocurrió de manera dendrítica. Calcule la temperatura a la cual ocurrió la nucleación. El calor específico del níquel es 4.1 J /cm^3 · °C.

8-8 Un cubo de 2 plg se solidifica en 4.6 minutos. Calcule

(a) la constante del molde en la regla de Chvorinov y

(b) el tiempo de solidificación para una barra de 0.5 × 0.5 × 6 plg fundida bajo estas mismas condiciones. Suponga que $n = 2$.

8-9 Una esfera de 5 cm de diámetro se solidifica en 1050 s. Calcule el tiempo de solidificación para una placa de 0.3 × 10 × 20 cm bajo las mismas condiciones. Suponga que $n = 2$.

8-10 Encuentre las constantes B y n de la regla de Chvorinov trazando los siguientes datos en una gráfica log-log.

Dimensiones de la fundición (plg)	Tiempo de solidificación (min)
0.5 × 8 × 12	3.48
2 × 3 × 10	15.78
cubo 2.5	10.17
1 × 4 × 9	8.13

8-11 Encuentre las constantes B y n de la regla de Chvorinov trazando los siguientes datos en una gráfica log-log.

Dimensiones de la fundición (cm)	Tiempo de solidificación (s)
1 × 1 × 6	28.58
2 × 4 × 4	98.30
4 × 4 × 4	155.89
8 × 6 × 5	306.15

8-12 Se produjo una fundición de 3 plg de diámetro. Se midió el tiempo requerido para que la interfase sólido-líquido llegase a diferentes profundidades por debajo de la superficie de la fundición y aparece en la tabla siguiente:

Distancia de la superficie (plg)	Tiempo (s)
0.1	32.6
0.3	73.5
0.5	130.6
0.75	225.0
1.0	334.9

Determine:

(a) el tiempo en el cual se inicia la solidificación en la superficie y

(b) el tiempo en el cual se espera que toda la fundición esté sólida.

(c) Suponga que la parte central de la fundición realmente se solidificó en 720 s. Explique por qué este tiempo pudiera ser distinto del calculado en el inciso **b**.

8-13 La figura 8-6(b) muestra una fotografía de una aleación de aluminio. Estime

(a) el espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios y

(b) el tiempo de solidificación local para dicha área de la fundición.

8-14 La figura 8-22 muestra una fotografía de dendritas de FeO precipitadas en un vidrio cerámico (un líquido subenfriado). Estime el espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios.

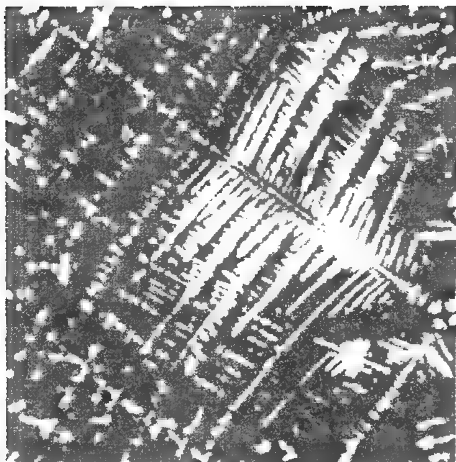


FIGURA 8-22 Microfotografía de dendritas de FeO en vidrio cerámico (×450). (Para el problema 8-14.) (*Cortesía de C. W. Ramsay, University of Missouri—Rolla.*)

8-15 Encuentre las constantes *c* y *m* que relacionan el espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios con el tiempo de solidificación local, trazando los datos siguientes en una gráfica log-log.

Tiempo de solidificación (s)	EBDS (cm)
156	0.0176
282	0.0216
606	0.0282
1356	0.0374

8-16 La figura 8-23 muestra las dendritas en una partícula de polvo de titanio rápidamente solidificado. Suponiendo que el tamaño de las dendritas de titanio está relacionado con el tiempo de solidificación según la misma relación que en el aluminio, estime el tiempo de solidificación de la partícula de polvo.

8-17 El espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios en una soldadura por haz electrónico de cobre es de 9.5×10^{-4} cm. Estime el tiempo de solidificación de la soldadura.

8-18 En la figura 8-24 aparece una curva de enfriamiento. Determine

(**a**) la temperatura de vaciado,

(**b**) la temperatura de solidificación,

(**c**) el sobrecalentamiento,

(**d**) la rapidez de enfriamiento, justo antes del inicio de la solidificación,

(**e**) el tiempo de solidificación total,

(**f**) el tiempo de solidificación local y

(**g**) la identidad probable del metal.

(**h**) Si la curva de enfriamiento se obtuvo a partir del centro de la fundición que se esboza en la figura, determine la constante del molde, suponiendo que n = 2.



FIGURA 8-23 Dendritas diminutas, expuestas dentro de una partícula de polvo de titanio debido a un proceso de solidificación rápido (× 2200). (*De J. D. Ayers y K. Moore, "Formation of Metal Carbide Powder by Spark Machining of Reactive Metals".* De Metallurgical Transactions, *Vol. 15 A junio de 1984, Pág. 1120*) (Para el problema 8-16.)

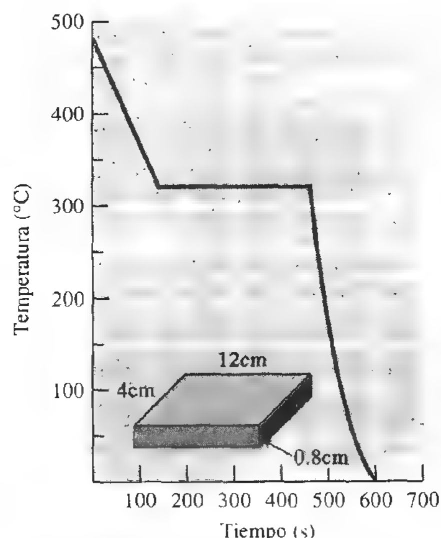


FIGURA 8-24 Curva de enfriamiento (para el problema 8-18).

8-19 En la figura 8-25 se muestra una curva de enfriamiento. Determine

(**a**) la temperatura de vaciado

(**b**) la temperatura de solidificación

(**c**) el sobrecalentamiento,

(**d**) la rapidez de enfriamiento, justo antes que se inicie la solidificación,

(**e**) el tiempo de solidificación total,

(**f**) el tiempo de solidificación local,

(**g**) el subenfriamiento, y

(**h**) la identidad probable del metal.

(**i**) Si la curva de enfriamiento fue obtenida en el centro de la fundición cuyo esquema aparece en la figura, determine la constante del molde, suponiendo que $n = 2$.

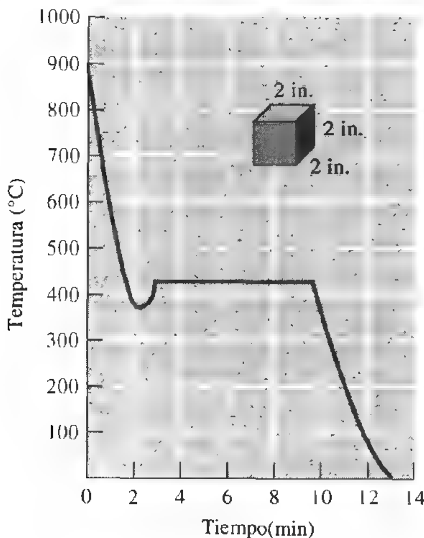


FIGURA 8-25 Curva de enfriamiento (para el problema 8-19).

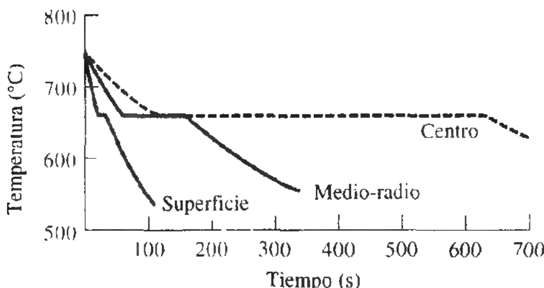


FIGURA 8-26 Curvas de enfriamiento (para el problema 8-20).

8-20 La figura 8-26 muestra las curvas de enfriamiento obtenidas en varios sitios dentro de una fundición cilíndrica de aluminio. Determine los tiempos de solidificación total y el EBDS de cada ubicación, y a continuación grafique la resistencia a la tensión en función de la distancia a la superficie de la fundición. ¿Recomendaría usted que la fundición se diseñe para que una mayor o menor cantidad de material deba ser maquinada desde la superficie durante el proceso de acabado? Explique

8-21 Calcule el volumen, diámetro y altura del rebosadero cilíndrico requerido para impedir la contracción en una pieza fundida de $4 \times 10 \times 20$ plg si H/D para el rebosadero tiene un valor de 1.5.

8-22 Calcule el volumen, diámetro y altura del rebosadero cilíndrico requerido para impedir la contracción en una pieza fundida de $1 \times 6 \times 6$ plg si H/D para el rebosadero tiene un valor de 1.0.

8-23 La figura 8-27 muestra un rebosadero cilíndrico fijo a una pieza de fundición. Compare los tiempos de solidificación para cada sección de la fundición y del rebosadero, y determine si éste será eficaz.

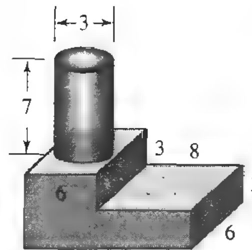


FIGURA 8-27 Fundición en escalón (para el problema 8-23).

8-24 La figura 8-28 muestra un rebosadero cilíndrico fijo a una pieza de fundición. Compare los tiempos de solidificación para cada sección de la fundición y del rebosadero, y determine si éste será eficaz.

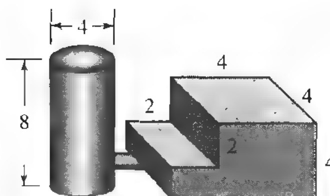


FIGURA 8-28 Fundición en escalón (para el problema 8-24).

8-25 Una esfera de cobre líquido de 4 plg de diámetro se solidifica, produciéndose una cavidad esférica por contracción en el centro de la fundición. Compare el volumen y el diámetro de la cavidad por contracción en la fundición de cobre, con la que se obtendría si se dejara solidificar una esfera de hierro líquido también de 4 plg de diámetro.

8-26 Un cubo de 4 plg de metal líquido se solidifica, observándose una cavidad esférica por contracción de un diámetro de 1.49 plg en la fundición sólida. Determine el cambio volumétrico porcentual ocurrido durante la solidificación.

8-27 Se produce una pieza de fundición de magnesio de $2 \times 4 \times 6$ cm. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se encuentra que la fundición pesa 80 g. Determine

(a) el volumen de la cavidad por contracción en el centro de la pieza y

(b) el porcentaje de contracción que ocurrió durante la solidificación.

8-28 Se produce una fundición de hierro de $2 \times 8 \times 10$ plg y, después de enfriarse a temperatura ambiente, se encuentra que pesa 43.9 lb. Determine

(a) el porcentaje de contracción que ocurrió durante la solidificación y

(b) el número de poros de contracción en la fundición, si la totalidad de la contracción ocurre en forma de poros de 0.05 plg de diámetro.

8-29 Se vacía magnesio líquido en un molde de $2 \times 2 \times 24$ cm y, como resultado de la solidificación direccionada, la totalidad de la contracción por solidificación ocurre a lo largo de la pieza fundida. Determine la longitud de la pieza inmediatamente después de que haya terminado la solidificación.

8-30 Un hierro fundido líquido tiene una densidad de 7.65 g/cm^3. Inmediatamente después de la solidificación, se determina que la pieza sólida tiene una densidad de 7.71 g/cm^3. Determine el cambio porcentual volumétrico ocurrido durante la solidificación. ¿Se expande o se contrae el hierro fundido durante la solidificación?

8-31 De la figura 8-16, encuentre la solubilidad del hidrógeno en el aluminio líquido justo antes de que se inicie la solidificación y cuando la presión parcial de hidrógeno es de 1 atm. Determine la solubilidad del hidrógeno (en cm^3/100g Al) a la misma temperatura, si la presión parcial se redujera a 0.01 atm.

8-32 Se determina que la solubilidad del hidrógeno en el aluminio líquido a 715°C es de 1 cm^3/100 g Al. Si todo este hidrógeno se precipitase en burbujas durante la solidificación quedando atrapado en la fundición, calcule el porcentaje de volumen del gas en el aluminio sólido.



Problemas de diseño

8-33 Se funde aluminio en condiciones que resultan en 0.06 cm^3 de H_2 por 100 g de aluminio. Se ha encontrado que no se debe aceptar más de 0.002 cm^3 H_2 por cada 100g de aluminio a fin de evitar la formación de burbujas de hidrógeno durante la solidificación. Diseñe un tratamiento para el aluminio líquido que asegure que no habrá formación de porosidad gaseosa por hidrógeno.

8-34 Cuando se sueldan dos placas de cobre de 0.5 plg de espesor con soldadura de arco, la zona de fusión contiene dendritas con un EBDS de 0.006 cm. Sin embargo, el proceso produce esfuerzos residuales de importancia en el área de soldadura. Se ha encontrado que los esfuerzos residuales son bajos cuando las condiciones de la soldadura producen un EBDS mayor de 0.02 cm. Diseñe un proceso mediante el cual se puedan obtener bajos esfuerzos residuales. Justifique su diseño.

8-35 Diseñe un sistema de rebosaderos eficiente para la pieza de fundición que se muestra en la figura 8-29. Asegúrese de incluir un diagrama del sistema, junto con las dimensiones apropiadas.

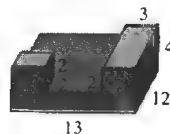


FIGURA 8-29 Fundición a la cual se le debe diseñar un sistema de rebosaderos (para el problema 8-35).

8-36 Diseñe un proceso que produzca una fundición de acero de propiedades uniformes y elevada resistencia. Asegúrese de incluir las características de la microestructura que desea controlar y explique cómo lo conseguiría.

8-37 Una fundición de aluminio debe hacerse por inyección a presión en un molde de acero (fundición a presión). Esencialmente la pieza es un cilindro de 12 plg de largo y 2 plg de diámetro con una pared de espesor uniforme, y deberá tener una resistencia a la tensión mínima de 40,000 psi. Con base en las propiedades dadas en la figura 8-8, diseñe la fundición y el proceso.

CAPÍTULO 9

Equilibrio de fases y endurecimiento por solución sólida

9-1 Introducción

Las propiedades mecánicas de los materiales pueden controlarse por la adición de defectos puntuales como átomos sustitucionales e intersticiales. Particularmente en el caso de los metales, los defectos puntuales distorsionan el arreglo atómico en la red, interfiriendo con el movimiento o deslizamiento de las dislocaciones. Por tanto, los defectos puntuales hacen que el material se endurezca por solución sólida.

Además, la introducción de defectos puntuales modifica la composición del material, influyendo sobre el comportamiento durante la solidificación. Este efecto se analiza mediante el diagrama de fases al equilibrio, a partir del cual se podrá predecir cómo se solidificará un material tanto en condiciones de equilibrio como fuera de éste.

9-2 Fases y el diagrama de fases de sustancias puras

Los materiales puros tienen muchas aplicaciones en la ingeniería, pero con frecuencia se utilizan aleaciones o mezclas de materiales. Existen dos tipos de aleaciones: aleaciones de una fase y aleaciones de varias fases. En este capítulo se examinará el comportamiento de las aleaciones de una fase. Como primer paso, se definirá qué es fase y se verá la forma en que la regla de las fases ayuda a determinar el estado sólido, líquido o gaseoso, en el que existe un material puro.

Fase Una **fase** tiene las características siguientes: (1) una fase tiene una misma estructura o arreglo atómico en todo el material; (2) una fase tiene aproximadamente una misma composición y propiedades; y (3) hay una interfase definida entre una fase y cualquier otra que la rodea o que sea su vecina. Por ejemplo, si se encierra un bloque de hielo en una cámara de vacío [figura 9-1(a)], el hielo empezará a fundirse y, además, parte del agua se vaporizará. En estas condiciones, se tendrán en coexistencia tres fases: H_2O sólida, H_2O líquida y H_2O gaseosa. Cada una de estas formas del H_2O es una fase diferente; cada una tiene un arreglo atómico único, con propiedades únicas y con un borde o límite bien definido entre ellas. En este caso específico las fases tienen composiciones idénticas, pero este hecho no es suficiente para llamar a todo el sistema como una sola fase.

Regla de fases La **regla de fases de Gibbs** describe el estado de un material y tiene la forma general:

$$F = C - P + 2 \tag{9-1}$$

En la regla de fases, C es el número de los componentes, por lo general elementos o compuestos en el sistema; F es el número de grados de libertad, es decir, el número de variables por ejemplo temperatura, presión o composición, que pueden modificarse de manera independiente, sin cambiar el número de fases en equilibrio; y P es el número de fases presentes. El valor constante 2 en la ecuación implica que tanto la temperatura como la presión tienen posibilidad de cambiar.

Como ejemplo del uso de la regla de fases, considérese el caso del magnesio puro. En la figura 9-2 aparece un **diagrama de fases de un material puro** (o de un solo componente) en el cual las líneas dividen las fases de líquido, sólido y vapor. En **este diagrama** sólo hay un componente, en este caso magnesio. Sin embargo, dependiendo de la temperatura y de la presión, pudieran existir en cualquier momento una, dos o incluso tres fases presentes: magnesio sólido, magnesio líquido y vapor de magnesio. Observe que a la presión atmosférica (una atmósfera), que está indicada por la línea punteada, las intersecciones con las líneas en el diagrama de fases marcan las temperaturas usuales de fusión y de ebullición para el magnesio. A presiones muy bajas el sólido al ser calentado se puede *sublimar*, es decir, pasar directamente a vapor, sin fundirse.

Suponga que se tienen una presión y una temperatura que coloca al magnesio en el punto A del diagrama de fases, donde el todo es Mg líquido. En este punto, el número de componentes C es uno (magnesio) y el número de fases es una (líquido). La regla de las fases dice que

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2,$$

es decir, hay dos grados de libertad. Dentro de ciertos límites, se puede modificar ya sea la presión o la temperatura, o ambas, y todavía estar en una porción del diagrama, que indica que todo el material es líquido. Dicho de otra manera, se debe fijar a la vez la temperatura y la presión, para saber exactamente qué posición se ocupa en la porción líquida del diagrama.

Sin embargo, el punto B es el límite entre las porciones sólida y líquida del diagrama. El número de componentes C sigue siendo uno, pero en el punto B coexisten sólido y líquido, y el número de fases P es dos. De la regla de fases,

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1,$$

y sólo hay un grado de libertad. Por ejemplo, si se modifica la temperatura, también deberá modificarse la presión, si se ha de quedar en el límite donde coexisten líquido y sólido. Por otra parte, al fijar la presión, el diagrama de fases indica la temperatura que se deberá tener si han de coexistir tanto sólido como líquido.

Finalmente, en el punto C coexisten sólido, líquido y vapor. Aunque el número de componentes sigue siendo uno, existen tres fases. El número de grados de libertad es:

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0,$$

Ahora ya no existen grados de libertad; coexistirán las tres fases únicamente si tanto la temperatura como la presión están fijas. Este estado es el **punto triple**.

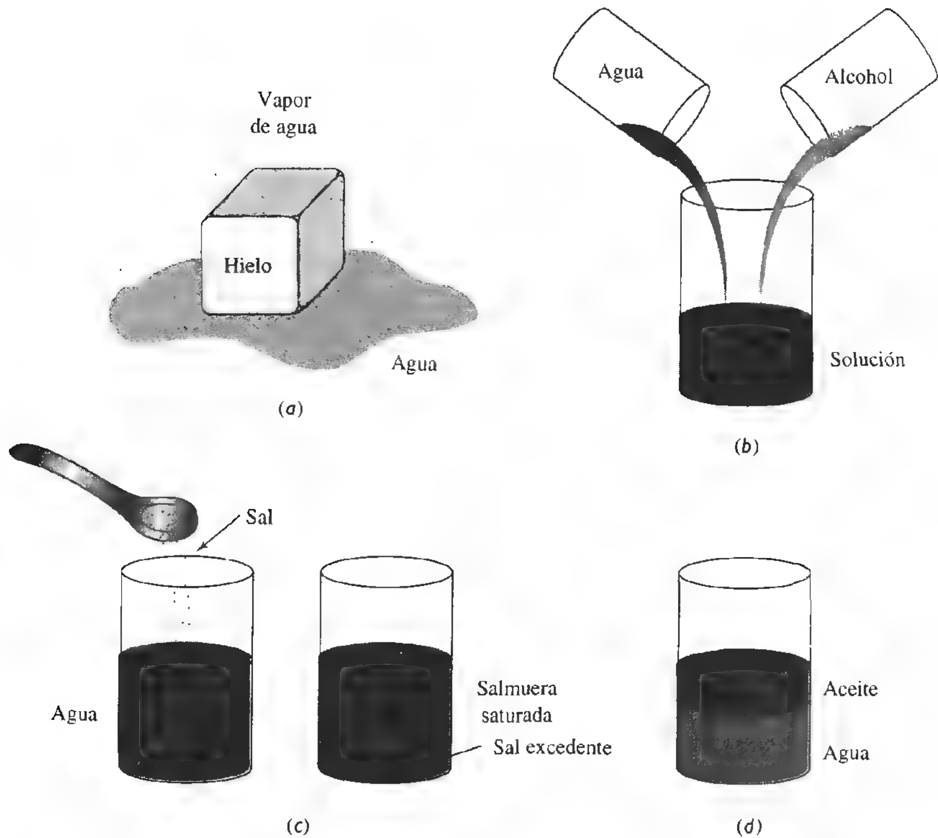


FIGURA 9-1 Ilustración de fases y solubilidad: (a) Las tres formas del agua, gas, líquido y sólido, siendo cada una de ellas una fase. (b) El agua y el alcohol tienen solubilidad ilimitada. (c) La sal y el agua tienen solubilidad limitada. (d) El aceite y el agua prácticamente no tienen solubilidad.

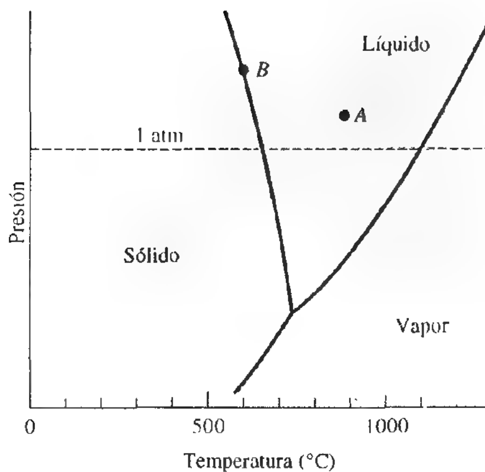


FIGURA 9-2 Diagrama de fases para el magnesio, mostrando las temperaturas de fusión y de ebullición a una atmósfera de presión.

EJEMPLO 9-1 **Diseño de un componente aeroespacial**

Dado que el magnesio es un material muy ligero, ha sido sugerido para su uso en un vehículo aerospacial, diseñado para entrar en el espacio exterior. ¿Es éste un buen diseño?

SOLUCIÓN

En el espacio, la presión es muy baja. Incluso a temperaturas relativamente bajas, el magnesio sólido empieza a convertirse en vapor, generando una pérdida de metal, que pudiera dañar a un vehículo espacial. Además, la radiación solar haría que el vehículo se calentara, incrementando la rapidez de pérdida de magnesio.

Una mejor elección sería un material ligero con un más alto punto de ebullición. A la presión atmosférica, el aluminio hierve a 2494°C y el berilio a 2770°C, a diferencia de una temperatura de ebullición de 1107°C para el magnesio. Aunque el aluminio y el berilio son algo más densos que el magnesio, cualquiera de ellos pudiera ser un mejor diseño.

9-3 Soluciones y solubilidad

Cuando se empiezan a combinar materiales distintos, como al agregar elementos de aleación a un metal, se producen soluciones. El interés es determinar la cantidad de cada material que se puede combinar sin producir una fase adicional. En otras palabras, la atención se enfocará en la **solubilidad** de un material en otro.

Solubilidad ilimitada Suponga que se inicia con un vaso de agua y uno de alcohol. El agua es una fase y el alcohol otra. Al vaciar el agua en el alcohol y revolver, solamente se producirá una fase [figura 9-1(b)]. El vaso contendrá una solución de agua y alcohol, con estructura, propiedades y composición únicas. El agua y el alcohol son solubles entre sí. Además, tienen una **solubilidad ilimitada**: independientemente de la relación de agua y alcohol, al mezclarlos sólo se produce una fase.

De manera similar, si se mezcla cualquier cantidad de cobre líquido y de níquel líquido, sólo se obtendrá una sola fase líquida. La aleación de líquido tendrá la misma composición, propiedades y estructura en todas partes [Figura 9-3(a)], porque el níquel y el cobre tienen solubilidad **líquida ilimitada**.

Si la aleación líquida cobre-níquel se solidifica y se enfría a temperatura ambiente, sólo se produce una fase sólida. Después de la solidificación, los átomos de cobre y de níquel no se separan, sino que, en vez de ello, se localizan de manera aleatoria en los puntos de la red CCC. En el interior de la fase sólida, la estructura, propiedades y composición son uniformes y no existe interfase alguna entre los átomos de cobre y de níquel. Por tanto, el cobre y el níquel también tienen solubilidad sólida ilimitada. La fase sólida es una **solución sólida** [figura 9-3(b)].

Una solución sólida no es una mezcla. Las mezclas contienen más de un tipo de fase y sus componentes conservan sus propiedades individuales. Los componentes de una solución sólida se disuelven uno en el otro y no retienen sus características propias.

Solubilidad limitada Cuando se agrega una pequeña cantidad de sal (primera fase) a un vaso con agua (una segunda fase) y se revuelve, la sal se disuelve totalmente en el agua. Se obtendrá sólo una fase: agua salada o salmuera. Sin embargo, si al agua se le agrega demasiada sal, el exceso se hundirá en el fondo del vaso [figura 9-1(c)]. Ahora se tienen dos fases, agua saturada con sal, más la sólida excedente: la sal tiene **solubilidad limitada** en el agua.

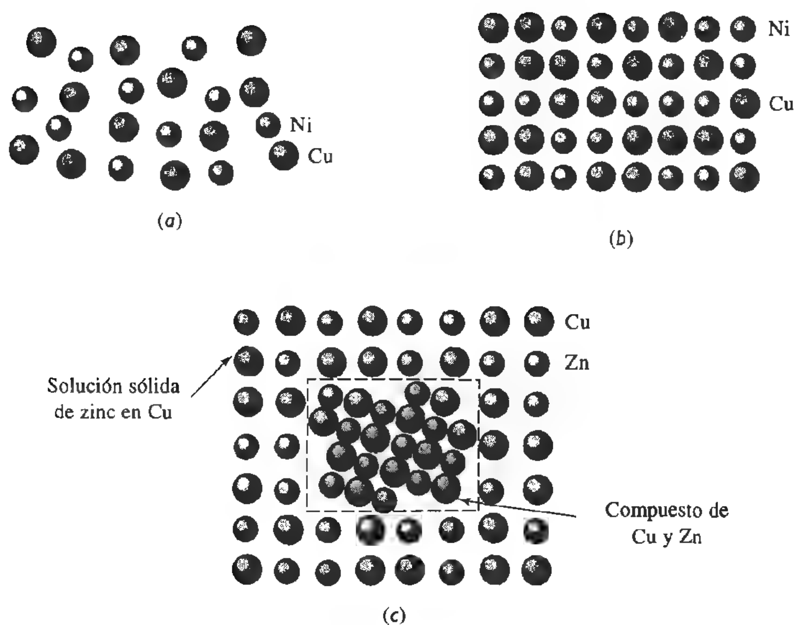


FIGURA 9-3 (A) El cobre líquido y el níquel líquido son totalmente solubles uno dentro del otro. (b) Las aleaciones sólidas de cobre y níquel tienen solubilidad sólida ilimitada y los átomos del cobre y de niquel ocupan sitios aleatorios en la red. (c) En las aleaciones de cobre con más de un 30% de zinc, se formará una segunda fase, debido a la solubilidad limitada del zinc en el cobre.

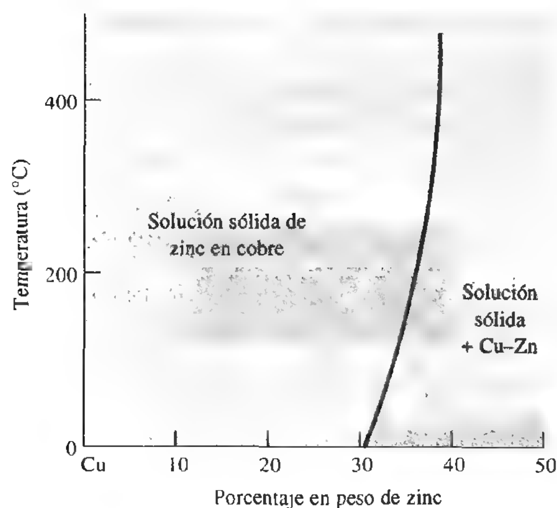


FIGURA 9-4 Solubilidad del zinc en el cobre. La línea sólida representa el límite de solubilidad; cuando se agrega zinc en exceso, para del límite de solubilidad y coexisten dos fases. Elementos dentro de la figura

Si al cobre líquido se le agrega una pequeña cantidad de zinc líquido, se producirá una sola solución líquida. Cuando dicha solución de cobre y zinc se enfría y se solidifica, da como resultado una solución sólida de estructura CCC, con los átomos de cobre y de zinc localizados de manera aleatoria en los puntos normales de la red. Sin embargo, si la solución líquida contiene más de un 30 por ciento de zinc, algunos de los átomos de zinc excedentes se combinarán con algunos de los átomos de cobre, para formar un compuesto Cu-Zn [figura 9-3(c)]. Ahora coexisten dos fases sólidas: una solución sólida de cobre saturado, con aproximadamente 30 por ciento de zinc, y un compuesto Cu-Zn. La solubilidad del zinc en el cobre es limitada. La figura 9-4 muestra una porción del diagrama de fases Cu-Zn ilustrando la solubilidad del zinc en el cobre a bajas temperaturas. La solubilidad aumenta al incrementarse la temperatura.

En el caso extremo, pudiera no existir prácticamente nada de solubilidad entre un material y otro. Esto es cierto para el aceite y el agua [figura 9-1(d)], o para aleaciones de cobre y plomo.

9-4 Condiciones para una solubilidad sólida ilimitada

Para que una aleación como el cobre-níquel tenga solubilidad sólida ilimitada, deberán satisfacerse ciertas condiciones. Éstas, conocidas como las reglas de **Hume-Rothery**, son las siguientes:

1. *Factor de tamaño*: los átomos deben ser de tamaño similar, con no más del 15 por ciento de diferencia en su radio atómico, a fin de minimizar deformaciones en la red.
2. *Estructura cristalina*: los materiales deberán tener una misma estructura cristalina; de lo contrario, existirá algún punto en el cual ocurrirá la transición de una fase a otra con estructura distinta.
3. *Valencia*: los átomos deberán tener la misma valencia; de lo contrario, la diferencia de electrones de valencia alentará la formación de compuestos, en vez de la formación de soluciones.
4. *Electronegatividad*: los átomos deben tener aproximadamente la misma electronegatividad. Si las electronegatividades difieren de manera significativa, de nuevo se formarán compuestos, como cuando se combina sodio y cloro para formar cloruro de sodio.

Las condiciones de Hume-Rothery deben cumplirse, pero no son necesariamente suficientes para que dos metales tengan solubilidad sólida ilimitada.

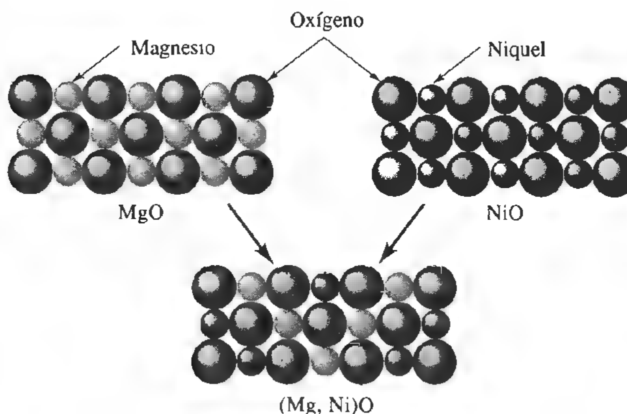


FIGURA 9-5 El MgO y el NiO tienen estructuras cristalinas, radios iónicos y valencias similares; de ahí que los dos materiales cerámicos puedan formar soluciones sólidas.

Un comportamiento similar se observa entre ciertos compuestos, incluyendo materiales cerámicos. La figura 9-5 muestra de manera esquemática la estructura del MgO y del NiO. Pero los iones de Mg y de Ni son similares en tamaño y valencia y, en consecuencia, pueden remplazar uno al otro en una red similar a la del cloruro de sodio, formando una serie completa de soluciones sólidas de la forma (Mg, Ni)O.

La solubilidad de los átomos intersticiales siempre es limitada. Los átomos intersticiales son mucho más pequeños que los átomos del elemento huésped, violando por lo tanto la primera de las condiciones de Hume-Rothery.

EJEMPLO 9-2 **Diseño de una solución sólida cerámica**

Aunque el NiO pueda ser agregado al MgO para producir una solución sólida, el NiO es relativamente costoso. Diseñe otro sistema cerámico, que pueda formar una solución sólida completa con el MgO.

SOLUCIÓN

En este caso se deben considerar óxidos, que tengan cationes metálicos con la misma valencia y radio iónico que los cationes de magnesio. La valencia del ion magnesio es +2 y su radio iónico es 0.66 Å. Del Apéndice B, algunos otros cationes de valencia +2 serían los siguientes:

	r	r/r_{Mg}	Estructura
Cd en CdO	r_{Cd} = 0.97 Å	47%	NaCl
Ca en CaO	r_{Ca} = 0.99 Å	50%	NaCl
Co en CoO	r_{Co} = 0.72 Å	9%	NaCl
Fe en FeO	r_{Fe} = 0.74 Å	12%	NaCl
Sr en SrO	r_{Sr} = 1.12 Å	70%	NaCl
Zn en ZnO	r_{Zn} = 0.74 Å	12%	NaCl

La diferencia en porcentaje en los radios iónicos y las estructuras cristalinas de los óxidos también se muestran, y sugieren que el sistema FeO - MgO tendrá solubilidad sólida ilimitada. Los sistemas con CoO y ZnO también tienen relaciones apropiadas entre sus radios.

■

9-5 Endurecimiento por solución sólida

Al producir aleaciones con solución sólida, se origina un **endurecimiento por solución sólida**. En el sistema cobre-níquel, intencionalmente se introduce un átomo sustitucional (níquel) en la red original (cobre). La aleación cobre-níquel tiene una resistencia más elevada que la del cobre puro. De manera similar, si se agrega al cobre menos de 30 por ciento de Zn, éste se comporta como átomo sustitucional, endureciendo la aleación cobre-zinc, en comparación con el cobre puro.

Grado de endurecimiento por solución sólida El grado de endurecimiento por solución sólida depende de dos factores. En primer término, una diferencia importante en el tamaño atómico entre el átomo original (solvente) y el átomo agregado (soluto) incrementa el efecto de endurecimiento. Una diferencia mayor en tamaño produce una mayor distorsión de la red inicial, haciendo aún más difícil el deslizamiento (figura 9-6).

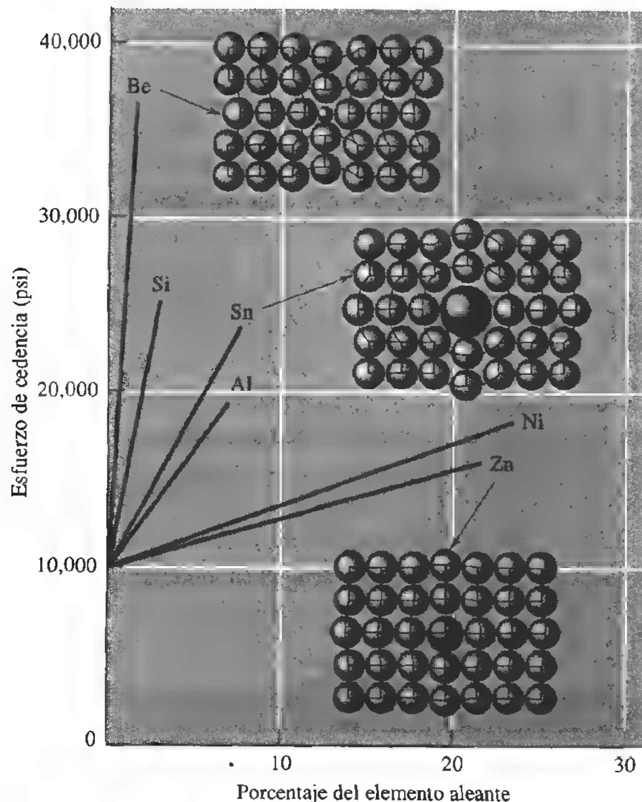


FIGURA 9-6 Efecto de varios elementos de aleación sobre el esfyerzo de cedencia del cobre. Los átomos de níquel y zinc tienen aproximadamente el mismo tamaño que los átomos de cobre, pero los de berilio y estaño tienen tamaños muy diferentes a los del cobre. Aumentando la diferencia en tamaño atómico y la cantidad del elemento aleante, se incrementa el endurecimiento por solución sólida.

Segundo, cuanto mayor sea la cantidad añadida del elemento aleante, más grande será el efecto de endurecimiento (figura 9-6). Una aleación Cu-20% Ni es más resistente que una aleación Cu-10% Ni. Naturalmente, si se añade un átomo demasiado grande o demasiado pequeño, puede excederse el límite de solubilidad y se producirá un mecanismo de endurecimiento distinto, es decir, **endurecimiento por dispersión**. Este mecanismo se analizará en el capítulo 10.

EJEMPLO 9-3

Con base en los radios atómicos, demuestre si la diferencia de tamaño entre los átomos de cobre y los átomos de elementos aleantes pueden predecir, de manera precisa, el endurecimiento que se observa en la figura 9-6.

SOLUCIÓN

A continuación aparecen los radios atómicos y las diferencias porcentuales en el tamaño de los átomos:

Metal	Radio (Å)	$\frac{r - r_{Cu}}{r_{Cu}} \times 100$
Cu	1.278	
Zn	1.332	+4.2%
Al	1.432	+12.1%
Sn	1.509	+18.1%
Ni	1.243	−2.7%
Si	1.176	−8.0%
Be	1.143	−10.6%

Para los átomos de mayor tamaño que el cobre, es decir el zinc, el aluminio y el estaño, al aumentar la diferencia de tamaño se incrementa el efecto de endurecimiento. Del mismo modo, para átomos más pequeños, al aumentar la diferencia en tamaño se incrementa el endurecimiento.

Efecto del endurecimiento por solución sólida en las propiedades Los efectos del endurecimiento por solución sólida en las propiedades de un material son los siguientes (figura 9-7):

1. El esfuerzo de cedencia, la resistencia a la tensión y la dureza de la aleación son mayores que en los materiales puros.
2. Generalmente la ductilidad de la aleación será menor que la del material puro. Sólo en casos raros, como en aleaciones cobre-zinc, el endurecimiento por solución sólida incrementa tanto resistencia como ductilidad.
3. La conductividad eléctrica de la aleación será mucho menor que la del material puro. Por tanto, no se recomienda el endurecimiento por solución sólida de alambres de aluminio o de cobre utilizados para la transmisión de la energía eléctrica.

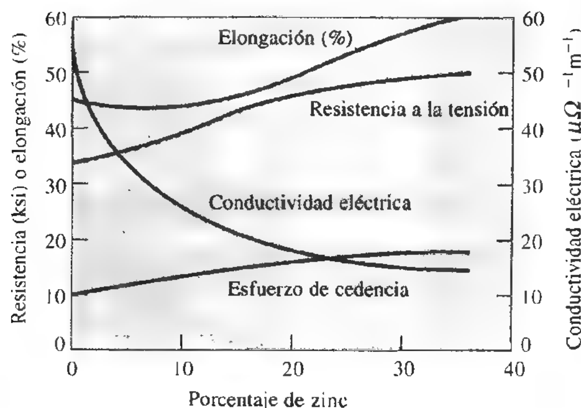


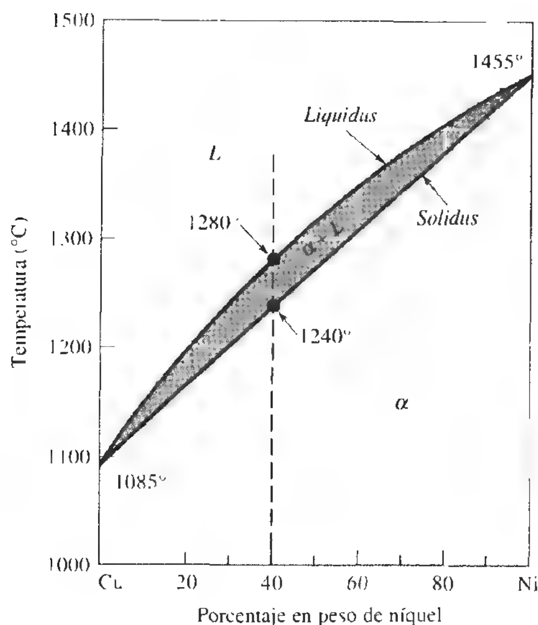
FIGURA 9-7 Efecto de la adición de zinc al cobre sobre las propiedades de la aleación endurecida por solución sólida. El aumento en el porcentaje de elongación al incrementarse el contenido de zinc no es típico del endurecimiento por solución sólida.

4. La resistencia a la termofluencia, o a la pérdida de propiedades mecánicas a temperaturas elevadas, mejora con el endurecimiento por solución sólida. Las altas temperaturas no provocan cambios catastróficos en las propiedades de las aleaciones endurecidas por solución sólida. Muchas aleaciones diseñadas para altas temperaturas, como las que se utilizan en las turbinas de motores a reacción, se basan parcialmente en un extenso endurecimien to por solución sólida.

9-6 Diagrama de fases isomorfo

Un **diagrama de fases** muestra las fases y sus composiciones para cualquier combinación de temperatura y composición de la aleación. Cuando en la aleación sólo están presentes dos elementos, se puede elaborar un **diagrama de fases binario**. Se encuentran **diagramas de fases binarios isomorfos** en varios sistemas metálicos y cerámicos. En los sistemas isomorfos, que incluyen sistemas cobre-níquel y NiO-MgO (figura 9-8), sólo se forma una fase sólida; los dos componentes del sistema presentan solubilidad sólida ilimitada. De estos diagramas de fases se puede obtener información valiosa, como se indica a continuación.

Temperaturas de *liquidus* y de *solidus* La curva superior en el diagrama es la **temperatura de *liquidus*** para todas las aleaciones cobre-níquel. Se debe calentar una aleación cobre-níquel por encima de *liquidus* para producir una aleación totalmente líquida que pueda ser colocada para obtener un producto útil. La aleación líquida empezará a solidificarse cuando la temperatura se enfríe hasta la temperatura de *liquidus*. En la aleación Cu-40% Ni de la figura 9-8, la temperatura de *liquidus* es 1280°C.



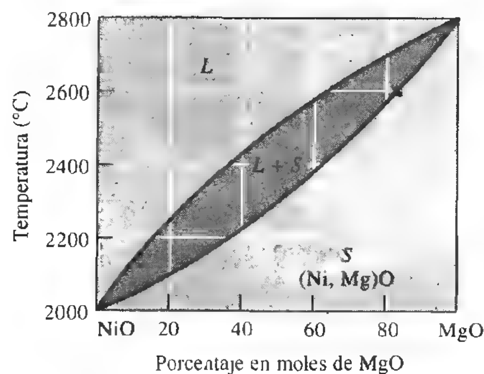


FIGURA 9-8 Diagramas de fases al equilibrio para sistemas cobre-níquel y NiO-MgO. Las temperaturas de *líquidus* y de *sólidus* se muestran para una aleación Cu-40% Ni.

La **temperatura de *solidus*** para las aleaciones cobre-níquel es la curva inferior. Una aleación cobre-níquel no estará totalmente sólida hasta que el metal se enfríe por debajo de la temperatura de *solidus*. Si se utiliza una aleación cobre-níquel a altas temperaturas, deberá quedar seguro que la temperatura durante el servicio permanecerá por debajo de la temperatura de *solidus*, de manera que no ocurra fusión. En el caso de la aleación Cu-40% Ni de la figura 9-8, la temperatura de *solidus* es 1240°C.

Las aleaciones cobre-níquel se funden y se solidifican dentro de un rango de temperatura, entre el *liquidus* y el *solidus*. La diferencia de temperatura entre *liquidus* y *solidus* se denomina **rango de solidificación** de la aleación. Dentro de este rango, coexistirán dos fases: una líquida y una sólida. El sólido es una solución de átomos de cobre y níquel; a las fases sólidas generalmente se les designa mediante una letra minúscula griega, como α. En el caso de la aleación Cu-40% Ni de la figura 9-8, el rango de solidificación es 1280 – 1240 = 40°C.

Fases presentes A menudo, en una aleación a una temperatura en particular interesa saber qué fases están presentes. Si se planea fabricar una pieza por fundición, debe quedar seguro que inicialmente todo el metal esté líquido; si se planea efectuar un tratamiento térmico de un componente, se debe procurar que durante el proceso no se forme líquido. El diagrama de fases puede ser tratado como un mapa de carreteras; si se sabe cuáles son las coordenadas, temperatura y composición de la aleación, se podrán determinar las fases presentes.

EJEMPLO 9-4 Diseño de un ladrillo refractario

Diseñe un material refractario NiO-MgO que se funda y se vacíe a 2600°C, pero que no se funda al ponerse en servicio a una temperatura de 2300°C.

SOLUCIÓN

Tener el material debemos una temperatura de *liquidus* por debajo de 2600°C pero con una temperatura de *solidus* por encima de 2300°C. El diagrama de fases NiO-MgO, de la figura 9-8(b) permite diseñar una composición apropiada para dicho refractario.

Para producir un material líquido por debajo de 2600°C, deberá haber menos de 65 % mol de MgO en el refractario. Para producir un *solidus* por encima de 2300°C, se debe tener, por lo menos, un 50 % mol de MgO. En consecuencia, se podrá utilizar cualquier composición entre 50-65% mol de MgO. La decisión final se basará en otras consideraciones, como el costo relativo de los óxidos y la compatibilidad en el entorno del refractario.

■

EJEMPLO 9-5 Diseño de un material compuesto

Una manera de mejorar la tenacidad a la fractura de un material cerámico es reforzar la matriz cerámica con fibras cerámicas. Un diseñador de materiales ha sugerido que la alúmina (Al_2O_3) se puede reforzar con 25% de fibras de Cr_2O_3, mismas que interferirán con la propagación de cualquier grieta. Se espera que el material compuesto resultante funcione bajo carga a 2000°C durante varios meses. Analice si este diseño es adecuado.

SOLUCIÓN

Dado que el compuesto operará a altas temperaturas durante un periodo sustancial, las dos fases, las fibras de Cr_2O_3 y la matriz Al_2O_3, no deben reaccionar entre sí. Además, el compuesto

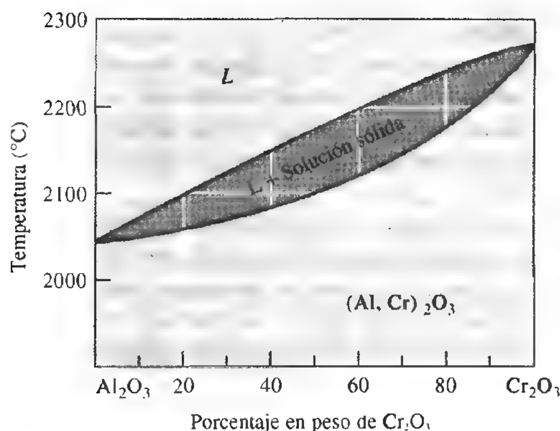


FIGURA 9-9 Diagrama de fases Al_2O_3-Cr_2O_3 (para el ejemplo 9-5).

debe conservarse en forma sólida por lo menos hasta 2000°C. El diagrama de fases de la figura 9-9 permite considerar esta elección para el compuesto.

El Cr_2O_3 puro, el Al_2O_3 puro, y el Al_2O_3-25% Cr_2O_3 tienen temperaturas de *solidus* por encima de los 2000°C; en consecuencia, no hay riesgo de que se funda ninguna parte constituyente. Sin embargo, el Cr_2O_3 y el Al_2O_3 presentan una solubilidad sólida ilimitada. A la temperatura elevada de servicio: 2000°C, los iones Al^{3+} se difundirán de la matriz hacia la fibra, remplazando los iones Cr^{3+} existentes en las fibras. De manera simultánea, los iones Cr^{3+} remplazarán los iones Al^{3+} existentes en la matriz. Mucho antes de que hayan transcurrido varios meses, estos procesos de difusión harán que las fibras se disuelvan totalmente en la matriz. Al no quedar fibras, la tenacidad a la fractura otra vez será deficiente.

■

Composición de cada fase Cada fase tiene una composición, expresada como el porcentaje de cada uno de los elementos de la fase. Por lo general, la composición se expresa en porcentaje en peso (% peso). Cuando está presente en la aleación una sola fase, su composición es igual a la de la aleación. Si la composición original de la aleación se modifica, entonces también deberá modificarse la de la fase.

Sin embargo, cuando coexisten dos fases como líquido y sólido, sus composiciones diferirán entre sí como de la composición general original. Si ésta cambia ligeramente, la composición de las dos fases no se afectará, siempre que la temperatura se conserve constante.

Esta diferencia queda explicada por la regla de fases de Gibbs. En este caso, a diferencia del ejemplo sobre magnesio puro que se describió con anterioridad, se mantiene fija la presión en una atmósfera, lo cual es normal al obtener experimentalmente los diagramas de fase binarios. La regla de fases dada por la ecuación 9-1 se puede volver a escribir así,

$$F = C - P + 1 \qquad \text{(para presión constante)} \qquad (9\text{-}2)$$

donde, de nuevo, C es el número de componentes, P el número de fases y F es el número de grados de libertad. Se utiliza ahora un 1 en vez de un 2, porque se está manteniendo constante la presión en una atmósfera. En un sistema binario, el número de componentes C es dos; los grados de libertad que se tienen incluyen el cambio de temperatura y de la composición de las fases presentes. Es posible aplicar esta forma de la regla de fases al sistema Cu-Ni, según se puede ver en el ejemplo 9-6.

EJEMPLO 9-6

Determine los grados de libertad en una aleación Cu-40% de Ni a 1300°C, 1250°C y 1200°C.

SOLUCIÓN

A 1300°C, se tiene que $P = 1$ ya que sólo está presente una fase (líquida), y $C = 2$ ya que están presentes átomos tanto de cobre como de níquel. Por lo que

$$F = 2 - 1 + 1 = 2$$

Se debe fijar tanto la temperatura como la composición de la fase líquida para poder describir en su totalidad el estado de la aleación cobre-níquel en la región líquida.

A 1250°C se tiene que $P = 2$ ya que están presentes a la vez líquido y sólido, y $C = 2$, ya que están presentes átomos de cobre y de níquel. Entonces

$$F = 2 - 2 + 1 = 1$$

Si se fija la temperatura en la región de dos fases, también quedan fijas las composiciones de éstas, o bien, si se fija la composición de una fase, automáticamente quedan fijas la temperatura y la composición de la segunda fase.

A 1200°C se tiene que $P = 1$ ya que solamente está presente la fase sólida, y $C = 2$ ya que están presentes átomos de cobre y de níquel. De nuevo:

$$F = 2 - 1 + 1 = 2$$

y se debe fijar tanto la temperatura como la composición para describir de una manera total el estado del sólido.

■

Dado que solamente hay un grado de libertad en una región de dos fases de un diagrama de fases binario, las composiciones de ambas fases siempre están fijas al especificar la temperatura. Esto es cierto incluso si la composición general de la aleación se modifica. Por tanto, se puede utilizar una isoterma para determinar la composición de ambas fases. Una isoterma es **una línea** horizontal dibujada dentro de una región de dos fases a la temperatura de interés (figura 9-10). Las isotermas no se utilizan en regiones de una sola fase. En un sistema isomor-

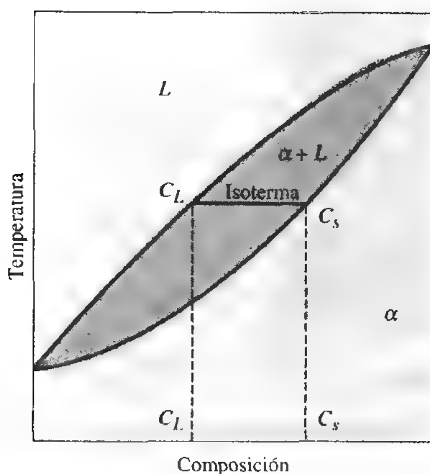


FIGURA 9-10 Cuando se tiene presente una aleación en una región de dos fases, una isoterma a la temperatura de interés determina la composición de ambas fases. Ésta es una consecuencia de la regla de fases de Gibbs, que solamente permite un solo grado de libertad.

fo, la isoterma conecta los puntos de *liquidus* y de *solidus* a la temperatura especificada. Los extremos de la isoterma representan las composiciones de las dos fases en equilibrio.

Para cualquier composición de la aleación entre c_L y c_S, la composición del líquido será c_L y la del sólido α será c_S.©

EJEMPLO 9-7

Determine la composición de cada fase en una aleación Cu-40% Ni a 1300°C, 1270°C, 1250°C y 1200°C (figura 9-11).

SOLUCIÓN

Una línea vertical en el diagrama de fases Cu-Ni a 40% de Ni representa la composición general de la aleación:

1300°C: Sólo está presente líquido de 40% de Ni, el cual corresponde a la composición general de la aleación.

1270°C: Están presentes dos fases. Se traza una línea horizontal dentro del campo α + *L*. El punto final en contacto con la línea de *liquidus*, está a 37% de Ni. El extremo en la línea de *solidus*, en contacto con la región α, está a 50% de Ni. Por tanto, el líquido tiene 37% de Ni y el sólido 50% de Ni.

1250°C: De nuevo están presentes dos fases. La isoterma trazada a esta temperatura muestra que el líquido contiene 32% de Ni y el sólido 45% de Ni.

1200°C: Sólo está presente la fase α, por lo que el sólido deberá contener 40% de Ni.

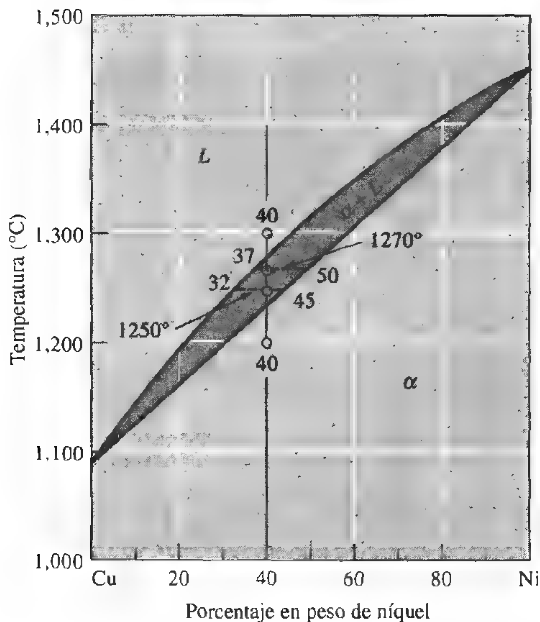


FIGURA 9-11 Isotermas y composiciones de fase para una aleación de Cu-40% Ni a diversas temperaturas (para el ejemplo 9-7).

En el ejemplo 9-7 se encontró que el sólido α contiene más níquel que la aleación general y el líquido L contiene más cobre que en la aleación original. En general, el elemento con más alto punto de fusión, en este caso el níquel, se concentra en el primer sólido que se forma.

Cantidad de cada fase (regla de la palanca) Finalmente, el interés se enfoca en las cantidades relativas de cada fase, presentes dentro de la aleación. Estas cantidades normalmente se expresan como porcentaje del peso (% peso).

En regiones de una sola fase, la cantidad de la fase simple es 100%. En regiones bifásicas, sin embargo, se deberá calcular la cantidad de cada fase. Una técnica es hacer un balance de materiales, según se muestra en el ejemplo 9-8.

EJEMPLO 9-8

Calcule las cantidades de α y de L a 1250°C en la aleación Cu-40% de Ni que se muestra en la figura 9-12.

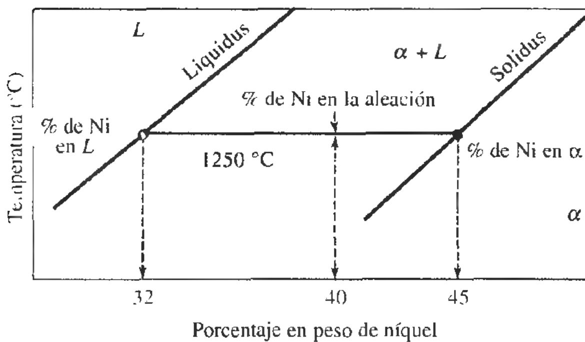


FIGURA 9-12 Isoterma a 1250°C en el sistema cobre níquel utilizada en el ejemplo 9-8 para determinar la cantidad de cada fase.

SOLUCIÓN

Considérese que x = fracción de la aleación que corresponde a la fase sólida α

$$(\% \text{ de Ni en } \alpha)(x) + (\% \text{ de Ni en } L)(1 - x) = (\% \text{ de Ni en la aleación})$$

Multiplicando y reorganizando;

$$x = \frac{(\% \text{ Ni in alloy}) - (\% \text{ Ni en } L)}{(\% \text{ Ni en } \alpha) - (\% \text{ Ni en } L)}$$

Del diagrama de fases a 1250°C:

$$x = \frac{40 - 32}{45 - 32} = \frac{8}{13} = 0.62$$

Al convertir la fracción de peso a porcentaje en peso, la aleación a 1250°C contiene 62% de α y 38% de L.

■

Para calcular las cantidades de líquido y de sólido, se construye una palanca sobre la isoterma con su punto de apoyo en la composición original de la aleación. El brazo de la palanca, opuesto a la composición de la fase cuya cantidad se calcula se divide por la longitud total de la palanca, para obtener la cantidad de dicha fase. En el ejemplo 9-8 observe que el denominador representa la longitud total de la isoterma, y el numerador la porción de palanca opuesta a la composición del sólido que se trata de calcular.

En general la **regla de la palanca** se puede escribir de esta forma:

$$\text{Porcentaje de fase} = \frac{\text{brazo opuesto de palanca}}{\text{longitud total de la isoterma}} \times 100 \qquad (9\text{-}3)$$

Se puede utilizar la regla de la palanca en cualquier región bifásica de un diagrama de fases binario. En regiones de una fase no se usa el cálculo de la regla de la palanca puesto que la respuesta es obvia (existe un 100% de dicha fase presente).

EJEMPLO 9-9

Determine la cantidad de cada fase en la aleación Cu-40% Ni que se muestra en la figura 9-11 a 1300°C, 1270°C, 1250°C y 1200°C.

SOLUCIÓN

1300°C: Sólo hay una fase por lo que tenemos 100% de L.

$$1270°\text{C}: \% \text{ de } L = \frac{50 - 40}{50 - 37} \times 100 = 77\%$$

$$\% \text{ de } \alpha = \frac{40 - 37}{50 - 37} \times 100 = 23\%$$

$$1250°\text{C}: \% \text{ de } L = \frac{45 \quad 40}{45 - 32} \times 100 = 38\%$$

$$\% \text{ de } \alpha = \frac{40 - 32}{45 - 32} \times 100 = 62\%$$

1200°C: Existe sólo una fase, por tanto: 100% de α.

■

A veces se desea expresar la composición en porcentaje atómico (% at) en vez porcentaje en peso (% peso). Para una aleación cobre-níquel, donde M_{Cu} y M_{Ni} son los pesos moleculares; las ecuaciones siguientes son ejemplos para efectuar estas conversiones:

$$\% \text{ at de Ni} = \frac{\% \text{ en peso de Ni}/M_{Ni}}{(\% \text{ en peso de Ni}/M_{Ni}) + (\% \text{ en peso de Cu}/M_{Cu})} \times 100 \qquad (9\text{-}4)$$

$$\% \text{ en peso de Ni} = \frac{(\% \text{ at de Ni})(M_{Ni})}{(\% \text{ at + de Ni})(M_{Ni}) + (\% \text{ at Cu})\,(M_{Cu})} \times 100 \qquad (9\text{-}5)$$

9-7 Relaciones entre propiedades y el diagrama de fases

Anteriormente se mencionó que una aleación cobre-níquel puede ser más resistente que cobre puro o níquel puro, en razón del endurecimiento por solución sólida. Las propiedades me-

cánicas de una serie de aleaciones cobre níquel se relacionan con el diagrama de fases de la figura 9-13.

La resistencia del cobre se incrementa debido al endurecimiento por solución sólida hasta que se añade aproximadamente 60 por ciento de níquel. El níquel puro se endurece por solución sólida, hasta que se añade 40 por ciento de cobre. La resistencia máxima se obtiene en una aleación Cu-60% Ni, conocida como *Monel*. El máximo está más cerca del lado de níquel puro del diagrama de fases, porque el níquel puro es más resistente que el cobre puro.

EJEMPLO 9-10 Diseño de un procedimiento de fusión para una fundición

Se necesita producir una aleación cobre-níquel con un esfuerzo de cedencia mínimo de 20,000 psi, una resistencia a la tensión mínima de 60,000 psi y un porcentaje de elongación mínimo de 20 por ciento. En inventario hay una aleación Cu-20% Ni, así como grandes cantidades de níquel puro. Diseñe un método para producir fundiciones que tengan las propiedades requeridas.

SOLUCIÓN

De la figura 9-13 se determina la composición requerida de la aleación. Para cumplir con el esfuerzo de cedencia necesario la aleación debe contener entre 30 y 90% de Ni; para cumplir con la resistencia a la tensión, se requiere de 33 a 90% de Ni. Se puede obtener el porcentaje de

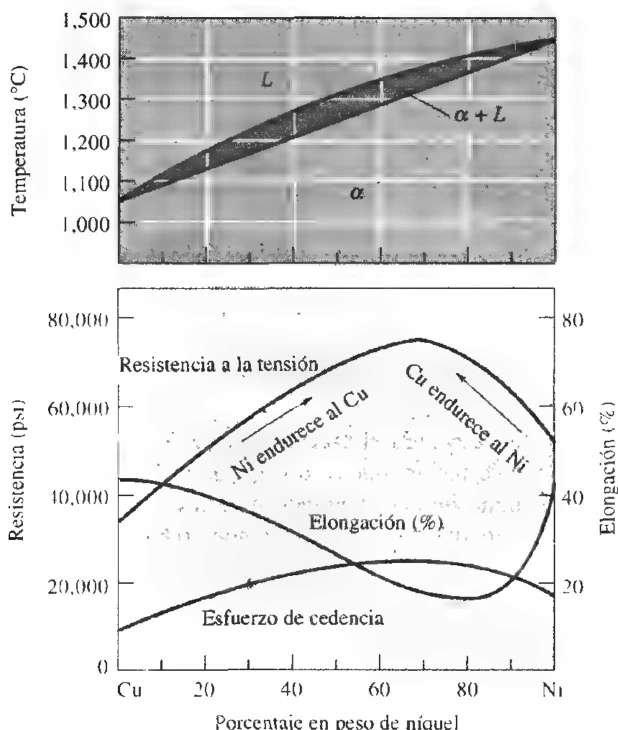


FIGURA 9-13 Propiedades mécanicas de aleaciones cobre-niquel. El cobre aumenta su resistencia hasta 60% de Ni mientras que el níquel se endurece hasta 40% Cu.

elongación necesario en aleaciones que contengan menos del 60 o más del 90% de Ni. Para cumplir todas estas condiciones se podrían utilizar:

Cu-90% Ni o bien Cu-33% a 60% Ni

Es preferible seleccionar un bajo contenido de níquel ya que es más costoso que el cobre. Además, las aleaciones de bajo níquel tienen una temperatura de *liquidus* menor, permitiendo la elaboración de fundiciones con menor gasto de energía; por tanto, una aleación razonable podría ser Cu-35% Ni.

Para producir esta aleación a partir de la materia prima de fundición disponible, se debe mezclar una parte de níquel puro con el lingote de Cu-20% Ni. Si se desea producir 10 kilos de la aleación, entonces.

$$(10 \text{ kg})\left(\frac{35\% \text{ Ni}}{100\%}\right) = 3.5 \text{ kg de Ni requeridos}$$

$$(x \text{ kg Cu-20\% Ni})\left(\frac{20\%}{100\%}\right) + (10\text{-}x \text{ kg de Ni})\left(\frac{100\%}{100\%}\right) = 3.5 \text{ kg de Ni}$$

$$0.2x + 10 - x = 3.5$$

$$6.5 = 0.8x$$

$$x = 8.125 \text{ kg Cu-20\% Ni}$$

En consecuencia, para producir la aleación requerida se necesitan fundir 8.125 kilos de la aleación Cu-20% Ni con 1.875 kilos de níquel puro. A continuación se calienta la aleación por encima de la temperatura de *liquidus*, que en el caso de la aleación Cu-35% Ni es de 1250°C, antes de vaciar el metal líquido en el molde apropiado.

■

9-8 Solidificación de una aleación de solución sólida limitada

En una aleación como Cu-40% Ni que se funde y luego se enfría, la solidificación requiere que ocurra tanto la nucleación como el crecimiento. La nucleación heterogénea permite poco o prácticamente ningún subenfriamiento, por lo que la solidificación empezará cuando el líquido llegue a la temperatura de *liquidus*. El diagrama de fases (figura 9-14) con la isoterma trazada a la temperatura de *liquidus*, indica que el *primer sólido que se forma* tiene una composición Cu-52% Ni.

Se necesitan dos condiciones para el crecimiento del sólido α. Primero, el crecimiento requiere que el calor latente de fusión, que se disipa durante la solidificación del líquido, sea eliminado de la interfase sólido líquido. Segundo, y a diferencia de los metales puros, debe ocurrir la difusión tal de manera que durante el enfriamiento las composiciones de las fases sól ida y líquida sigan las curvas de *solidus* y de *liquidus*. El calor latente de fusión es eliminado a lo largo de un rango de temperaturas, y así a curva de enfriamiento muestra un cambio en pendiente, en vez de una meseta plana (figura 9-15).

Al inicio de la solidificación, el líquido contiene Cu-40% Ni y el primer sólido contiene Cu-52% Ni. Los átomos de níquel debieron difundirse y concentrarse en el primer sólido que se formó. Pero después de enfriarse hasta 1250°C, la solidificación ha avanzado y el diagrama de fases indica que ahora todo el líquido debe contener 32 por ciento de Ni y todo el sólido debe contener 45 por ciento de Ni. Al enfriarse desde el *liquidus* hasta 1250°C, algunos átomos de

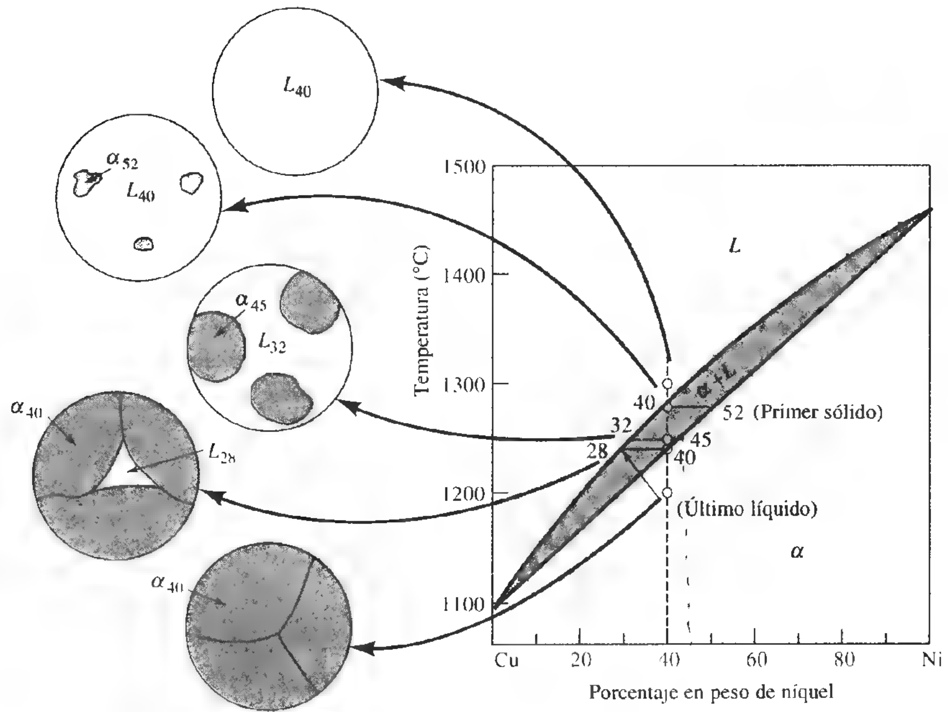


FIGURA 9-14 El cambio en estructura de una aleación Cu-40% Ni durante la solidificación en equilibrio. Los átomos de níquel y cobre deben difundirse durante el enfriamiento, a fin de satisfacer el diagrama de fases y producir una estructura en equilibrio uniforme.

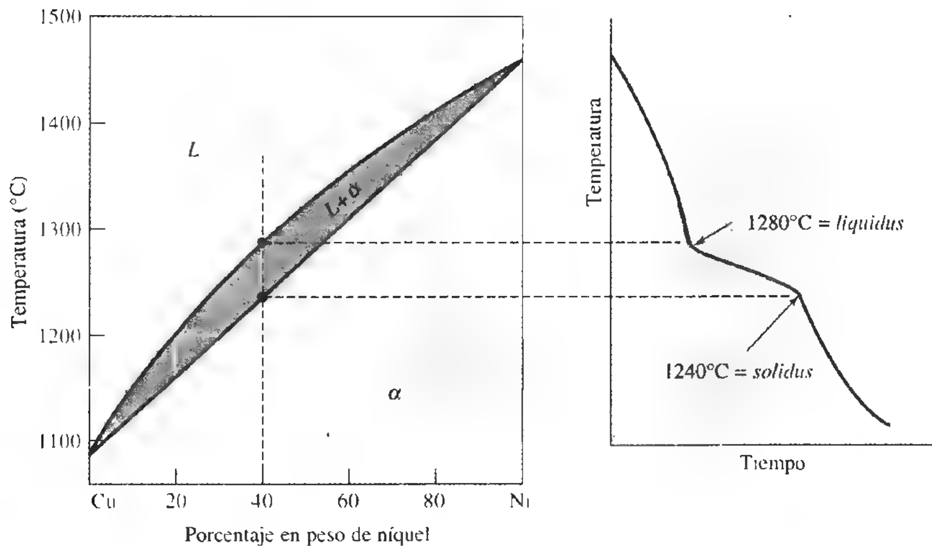


FIGURA 9-15 La curva de enfriamiento correspondiente a una aleación isomorfa durante la solidificación. Los cambios en la pendiente de la curva de enfriamiento indican las temperaturas de líquidus y de sólidus, en este caso, correspondientes a una aleación Cu-40% Ni.

níquel debieron haberse difundido del primer sólido hasta el nuevo sólido, reduciendo el níquel del primero. Además, Se difunden átomos de níquel del líquido en solidificación hacia el nuevo sólido. Entre tanto, los átomos de cobre se han concentrado, por difusión, en el líquido restante. Este proceso deberá continuar hasta llegar a la temperatura de *solidus*, donde el último líquido en solidificarse, que contiene Cu-28% Ni, lo hace formando un sólido que contiene Cu-40% Ni. Justo debajo de la temperatura de *solidus*, todo el sólido deberá contener una concentración uniforme de 40 por ciento de Ni.

Para poder conseguir esta estructura final en equilibrio, la velocidad de enfriamiento debe ser extremadamente lenta. Debe permitirse el tiempo suficiente para que los átomos de cobre y níquel se difundan y produzcan las composiciones mostradas en el diagrama de fases. En la mayor parte de las situaciones prácticas, la velocidad de enfriamiento es demasiado rápida para permitir este equilibrio.

9-9 Solidificación fuera de equilibrio y segregación

Cuando el enfriamiento es demasiado rápido para que se difundan los átomos y se produzcan condiciones de equilibrio, aparecen en la fundición estructuras poco comunes. Obsérvese lo que ocurre en la aleación Cu-40% Ni durante un enfriamiento rápido.

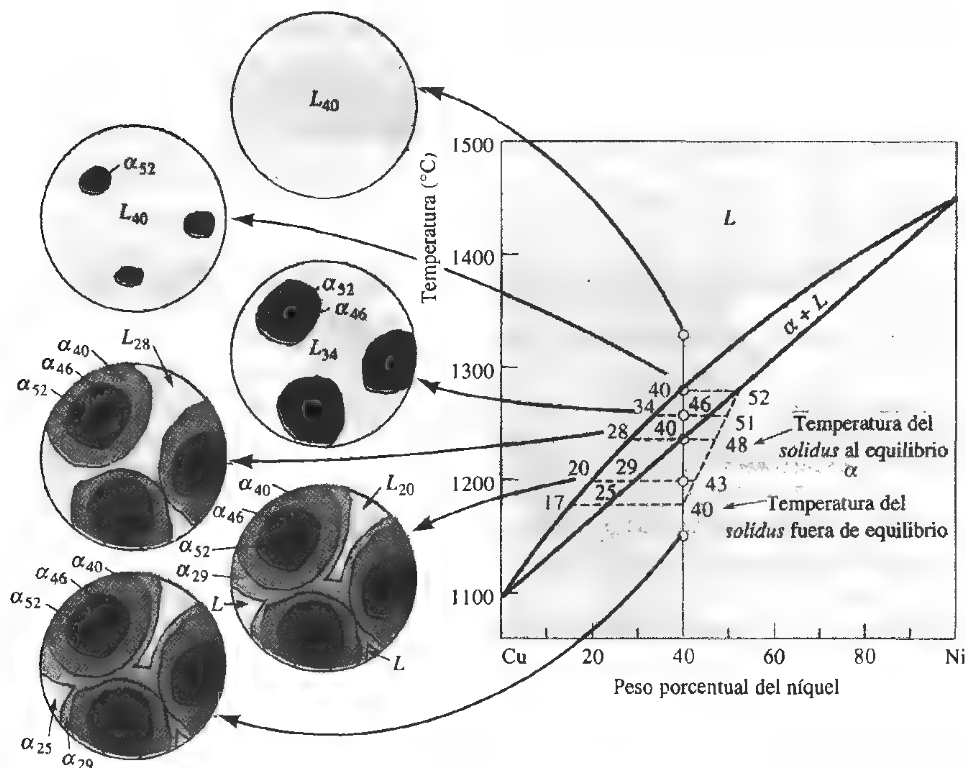


FIGURA 9-16 Modificación en la estructura de una aleación Cu-40% Ni durante la solidificación fuera de equilibrio. Un tiempo insuficiente para la difusión dentro del sólido produce una estructura segregada.

De nuevo, el primer sólido, que contiene 52 por ciento de Ni, se formará al alcanzar la temperatura del *liquidus* (figura 9-16). Al enfriarse a 1260°C, la isoterma indica que el líquido contiene 34 por ciento de Ni y el sólido formado a esa temperatura contiene 46 por ciento de Ni. En vista de que la difusión en los líquidos ocurre con rapidez, se esperamos que la isoterma determine con precisión la composición del líquido. Sin embargo, en los sólidos la difusión es comparativamente lenta. El primer sólido que se forma aún tiene aproximadamente 52 por ciento de Ni, pero el nuevo sólido contiene sólo 46 por ciento de Ni. Se puede determinar que la composición promedio de sólido es 51 por ciento de Ni. Esto origina una línea de *solidus* distinto fuera de equilibrio en relación con la dada en el diagrama de fases. Conforme la solidificación continúa, la línea de *solidus* fuera de equilibrio se seguirá separando del *solidus* en equilibrio.

Cuando la temperatura alcanza 1240°C, es decir, llega a la línea de *solidus* en equilibrio, queda una cantidad importante de líquido. El líquido no se solidificará completamente hasta enfriarse a 1180°C, donde el *solidus* fuera de equilibrio corta la composición original de 40 por ciento de Ni. A esa temperatura, se solidifica el líquido conteniendo 17 por ciento de Ni, lo que da un sólido con 25 por ciento de Ni. Por tanto, el último líquido en solidificarse contendrá 17 por ciento de Ni, y el último sólido que se formará contendrá 17 por ciento de Ni. La composición promedio del sólido es de 40 por ciento de Ni, pero su composición no será uniforme.

La posición real de la línea de *solidus* fuera de equilibrio y la temperatura final del *solidus* fuera de equilibrio dependen de la velocidad de enfriamiento. Velocidades de enfriamiento más rápidas generan mayores desviaciones respecto al equilibrio.

EJEMPLO 9-11

Calcule la composición y cantidad de cada fase en una aleación Cu-40% Ni presentes bajo condiciones fuera de equilibrio como las mostradas en la figura 9-16 a 1300°C, 1280°C, 1260°C, 1240°C, 1200°C y 1150°C. Compare con las composiciones y cantidades en equilibrio de cada fase.

SOLUCIÓN

Temperatura	Equilibrio		Fuera de equilibrio	
1300°C	L: 40% Ni	100% L	L: 40% Ni	100% L
1280°C	L: 40% Ni	100% L	L: 40% Ni	100% L
	α: 52% Ni	~0% α	α: 52% Ni	~0% α
1260°C	L: 34% Ni	$\frac{46-40}{46-34} = 50\%\ L$	L: 34% Ni	$\frac{51-40}{51-34} = 65\%\ L$
	α: 46% Ni	$\frac{40-34}{46-34} = 50\%\ \alpha$	α: 51% Ni	$\frac{40-34}{51-34} = 35\%\ \alpha$
1240°C	L: 28% Ni	~0% L	L: 28% Ni	$\frac{48-40}{48-28} = 40\%\ L$
	α: 40% Ni	100% α	α: 48% Ni	$\frac{40-28}{48-28} = 60\%\ \alpha$
1200°C	α: 40% Ni	100% α	L: 20% Ni	$\frac{43-40}{43-20} = 13\%\ L$
			α: 43% Ni	$\frac{40-20}{43-20} = 87\%\ \alpha$
1150°C	α: 40% Ni	100% α	α: 40% Ni	100% α

Microsegregación La composición no uniforme producida por la solidificación fuera de equilibrio se conoce como **segregación**. La **microsegregación**, también conocida como segregación interdendrítica o central, ocurre en distancias cortas, a menudo entre los pequeños brazos dendríticos. Los centros de las dendritas, que representan el primer sólido que se forma, son ricos en el elemento con el mayor punto de fusión dentro de la aleación. Las regiones entre dendritas son ricas en el elemento con el menor punto de fusión, ya que estas regiones representan el último líquido que se solidifica. La composición y las propiedades de α son distintas de una región a la siguiente y, como resultado, se espera que la fundición tenga propiedades más pobres.

La microsegregación puede causar **fusión por microsegregación**, es decir, la fusión del material interdendrítico de menor punto de fusión a temperaturas por debajo de la temperatura de *solidus* al equilibrio. Cuando se calienta la aleación Cu-40% Ni a 1225°C, por debajo de la temperatura de *solidus* en equilibrio, pero por encima de la temperatura de *solidus* fuera de equilibrio, se fundirán las regiones de bajo contenido de níquel entre dendritas.

Homogeneización Se puede reducir la segregación interdendrítica y los problemas relacionados por la fusión por microsegregación mediante **un tratamiento térmico de homogeneización**. Al calentar la fundición a una temperatura por debajo de la temperatura de *solidus* fuera de equilibrio, los átomos de níquel en los centros de las dendritas se difundirán hacia las regiones interdendríticas; los átomos de cobre se difundirán en dirección opuesta (figura 9-17). En vista de que las distancias de difusión son relativamente cortas, solo se requerirán unas cuantas horas para eliminar la mayor parte de las diferencias de composición. El tiempo de homogeneización está relacionado con

$$t = c(\text{EBDS})^2/D_s, \qquad (9\text{-}6)$$

donde EBDS es el espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios, D_s es la velocidad de difusión del soluto en la matriz y c es una constante. Un EBDS pequeño reduce la distancia de difusión, permitiendo tiempos breves de homogeneización.

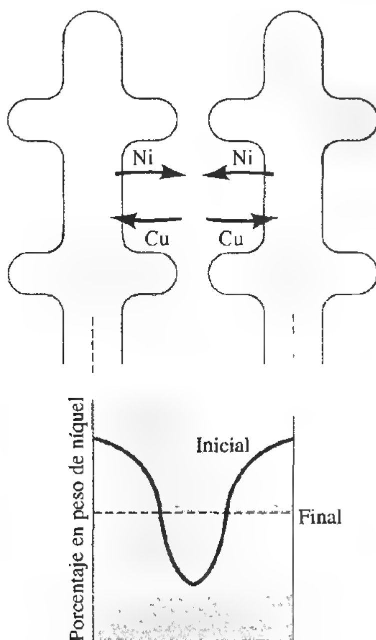


FIGURA 9-17 La microsegregación entre dendritas puede reducirse mediante un tratamiento térmico de homogeneización. La contradifusión de los átomos de níquel y cobre puede finalmente eliminar los gradientes de composición, produciendo una composición homogénea.

Macrosegregación La **macrosegregación** ocurre a lo largo de una distancia grande entre la superficie y el centro de la pieza; la superficie (que se solidifica primero) contiene ligeramente más cantidad del metal de mayor punto de fusión. No es posible eliminar la macrosegregación mediante un tratamiento de homogeneización, debido a que las distancias de difusión son demasiado grandes. Se puede reducir la macrosegregación mediante *trabajo en caliente* ya analizado en el capítulo 7.

RESUMEN

- El endurecimiento por solución sólida se realiza mediante la adición controlada de elementos aleantes:
  - El grado de endurecimiento por solución sólida se incrementa cuando (1) aumenta la cantidad del elemento aleante y (2), aumenta la diferencia del tamaño atómico entre el material huésped y el elemento aleante.
  - La cantidad de elemento aleante que se puede agregar para producir un endurecimiento por solución sólida está limitada por la solubilidad de ese elemento en el material huésped. La solubilidad queda limitada cuando (1) la diferencia del tamaño atómico es superior a un 15 por ciento (2) el elemento aleante tiene una estructura cristalina distinta a la del elemento huésped, y (3) la valencia y la electronegatividad del elemento aleante es diferente a los del elemento huésped.
  - Además de incrementar la resistencia y la dureza, el endurecimiento por solución sólida usualmente reduce la ductilidad y la conductividad eléctrica. Una función importante del endurecimiento por solución sólida es proporcionar a la aleación buenas propiedades a altas temperaturas.
- La adición de elementos aleantes para proporcionar endurecimiento por solución sólida también cambia las propiedades físicas, incluyendo la temperatura de fusión de la aleación. El diagrama de fases ayuda a explicar estos cambios:
  - Cuando se obtiene una solubilidad completa de sólidos, se produce un diagrama de fases isomorfo.
  - Como resultado del endurecimiento por solución sólida, la solidificación empieza a la temperatura del *liquidus* y se termina a la temperatura de *solidus*; la diferencia de estas temperaturas en la cual ocurre la solidificación es el rango de solidificación.
  - En regiones bifásicas del diagrama de fases, los extremos de una isoterma determinan la composición de cada fase y la regla de la palanca permite calcular la cantidad de cada una de las fases.
- Ocurre la segregación durante la solidificación fuera de equilibrio:
  - La microsegregación, es decir la segregación central, ocurre en pequeñas distancias, a menudo entre dendritas. El centro de las dendritas es rico en el elemento con mayor punto de fusión, en tanto que las regiones interdendríticas, que se solidifican en último término, son ricas en el elemento con menor punto de fusión. La homogeneización puede reducir la microsegregación.
  - La macrosegregación es característica de las diferencias en composición a grandes distancias, como entre la superficie y el centro de una fundición. El trabajo en caliente puede reducir la macrosegregación.

GLOSARIO

Diagrama de fases Esquema que muestra las fases y sus composiciones en cada combinación de temperatura y composición de la aleación.

Diagrama de fases binario Forma del diagrama de fases en el cual sólo hay dos componentes.

Diagrama de fases de sustancias puras Forma del diagrama de fases en el cual existe un solo componente.

Diagrama de fases isomorfo Forma del diagrama de fases que muestra la solubilidad sólida ilimitada.

Endurecimiento por solución sólida Aumento de la resistencia de un material introduciendo defectos puntuales en su estructura, de una forma deliberada y controlada.

Fase Material que tiene la misma composición, estructurà y propiedades en todos sitios bajo condiciones de equilibrio.

Fusión por microsegregación Unión de regiones de menor punto de fusión formadas por segregación durante la solidificación fuera del equilibrio aun cuando la temperatura esté por debajo de la temperatura del *solidus* al equilibrio.

Isoterma Línea horizontal trazada en una región bifásica de un diagrama de fases, para ayudar a determinar las composiciones de ambas fases.

Liquidus Temperatura a la cual se empieza a formar el primer sólido durante la solidificación

Macrosegregación Presencia de diferencias en la composición de un material en distancias grandes, causadas por solidificación fuera de equilibrio.

Microsegregación Presencia de diferencias en la concentración de un material en distancias cortas; su causa es la solidificación fuera de equilibrio. También conocida como segregación interdendrítica o segregación central.

Punto triple Presión y temperatura a las cuales las tres fases de un solo material están en equilibrio.

Rango de solidificación Diferencia de temperatura entre las temperaturas del *solidus* y del *liquidus*.

Regla de fases de Gibbs Enunciado que describe el número de grados de libertad, es decir el número de variables que deberán ser fijadas para especificar la temperatura y la composición de una fase.

Regla de la palanca Técnica para determinar la cantidad de cada fase en un sistema bifásico.

Reglas de Hume-Rothery Condiciones que debe cumplir un sistema de aleación, para exhibir una solubilidad sólida ilimitada. Las reglas de Hume-Rothery son necesarias pero no suficientes.

Segregación Presencia de diferencias de composición fuera de equilibrio en un material, causadas a menudo por un tiempo insuficiente para lograr la difusión durante la solidificación.

Solidus Temperatura por debajo de la cual todo el líquido se ha solidificado completamente**Tratamiento térmico de homogeneización** Método utilizado para reducir la segregación causada durante la solidificación fuera de equilibrio.

Solubilidad Cantidad de material que se disolverá completamente en un segundo material, sin crear una segunda fase.

Solubilidad limitada Condición referente a que sólo se puede disolver una cantidad máxima de un material soluto en un material solvente.

Solubilidad ilimitada Condición que se presenta cuando la cantidad de un material que se disolverá en otro es ilimitada, sin crear una segunda fase.

Solución sólida Fase que contiene una mezcla de más de un elemento originando una composición uniforme.

Tratamiento térmico de homogeneización Método utilizado para reducir la segregación causada durante la solidificación fuera de equilibrio.

PROBLEMAS

9-1 El punto triple para el agua ocurre a 0.007 atmósferas y 0.0075°C. Con esta información y su conocimiento del comportamiento del agua a la presión atmosférica, construya un diagrama de fases esquemático para el agua pura.

9-2 El diagrama de fases para el SiO_2 puro aparece en la figura 14-6. Localice el punto triple donde coexisten el sólido, el líquido y el vapor; dé la temperatura y el tipo de sólido presente. ¿Qué indican los otros puntos "triples"?

9-3 Con base en las condiciones de Hume-Rothery, ¿cuál de los siguientes sistemas se esperaría exhibieran una solubilidad sólida ilimitada? Explique.

a) Au-Ag
b) Al-Cu
c) Al-Au
d) U-W
e) Mo-Ta
f) Nb-W
g) Mg-Zn
h) Mg-Cd

9-4 Suponga que 1% at de los elementos siguientes se agrega al cobre sin exceder el límite de solubilidad. ¿Cuál de ellos se espera que dé a la aleación mayor resistencia? ¿Se espera que cualquiera de estos elementos aleantes tenga una solubilidad sólida ilimitada en el cobre?

a) Au
b) Mn
c) Sr
d) Si
e) Co

9-5 Suponga que 1% at de los elementos siguientes se agrega al aluminio sin exceder su límite de solubilidad. ¿Cuál de ellos se esperaría diera la menor reducción en conductividad eléctrica? ¿Se espera que cualquiera de estos elementos aleantes tenga solubilidad sólida ilimitada en el aluminio?

a) Li
b) Ba
c) Be
d) Cd
e) Ga

9-6 ¿Cuál de los óxidos siguientes se espera tenga la mayor solubilidad sólida en Al_2O_3?

(a) Y_2O_3
(b) Cr_2O_3
(c) Fe_2O_3
(d) Ti_2O_3

9-7 Determine la temperatura del *liquidus*, la temperatura de *solidus* y el rango de solidificación para las composiciones cerámicas de NiO-MgO siguientes (figura 9-8).

(a) NiO-30% mol MgO
(b) NiO-45% mol MgO
(c) NiO-60% mol MgO
(d) NiO-85% mol MgO

9-8 Determine la temperatura de *liquidus*, la temperatura de *solidus* y el rango de solidificación para las composiciones cerámicas de MgO-FeO siguientes (9-18).

(a) MgO-25% peso FeO **(b)** MgO-45% peso FeO
(c) MgO-65% peso FeO **(d)** MgO-80% peso FeO

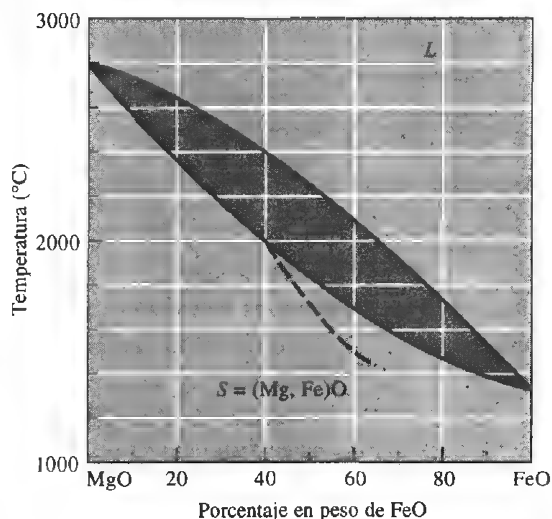


FIGURA 9-18 El diagrama de fases en equilibrio para el sistema MgO - FeO.

9-9 Determine las fases presentes, las composiciones de cada fase y la cantidad de cada fase en % mol de los materiales cerámicos NiO-MgO siguientes, a 2400°C (figura 9-8).

(a) NiO-30% mol MgO

(b) NiO-45% mol MgO
(c) NiO-60% mol MgO
(d) NiO-85% mol MgO

9-10 Determine las fases presentes, las composiciones de cada fase, y la cantidad en cada fase en porcentaje en peso para los materiales cerámicos MgO-FeO siguientes a 2000°C (figura 9-18).
(a) MgO-25% en peso de FeO
(b) MgO-45% peso FeO
(c) MgO-60% peso FeO
(d) MgO-80% peso FeO

9-1 Considere una aleación del 65% de Cu y 35% de Al. Calcule la composición de la aleación en % at.

9-12 Considere un material cerámico compuesto de 30% mol de MgO y 70% mol de FeO. Calcule la composición del cerámico en porcentaje en peso.

9-13 Un material cerámico NiO-20% mol MgO se calienta a 2200°C. Determine
(a) la composición de las fases sólido y líquido tanto en % mol como % en peso y
(b) la cantidad de cada fase tanto en % mol como % en peso.
(c) Suponiendo que la densidad del sólido es 6.32 g/cm^3 y la del líquido es 7.14 g/cm^3, determine la cantidad de cada fase en % de volumen.

9-14 Una aleación Nb-60% en peso de W se calienta a 2800°C. Determine
(a) la composición de las fases sólida y líquida tanto en % en peso como en % at y
(b) la cantidad de cada fase tanto en % en peso como en % at.
(c) Suponiendo que la densidad del sólido es 16.05 g/cm^3 y la del líquido 13.91 g/cm^3, determine la cantidad de cada fase en % de volumen (figura 9-19).

9-15 ¿Cuántos gramos de níquel deberán agregarse a 500 gramos de cobre para producir una aleación que tenga una temperatura de *liquidus* de 1350°C? ¿Cuál es la relación entre el número de átomos de níquel y el de átomos de cobre en esta aleación?

9-16 ¿Cuántos gramos de níquel deberán agregarse a 500 gramos de cobre para producir una aleación que contenga 50% en peso de α a 1300°C?

9-17 ¿Cuántos gramos de MgO deberán agregarse a un kilo de NiO para producir un material cerámico que tenga una temperatura de *solidus* de 2200°C?

9-18 ¿Cuántos gramos de MgO deben agregarse a un kilo de NiO para producir un material cerámico que contenga 25% mol de sólido a 2400°C?

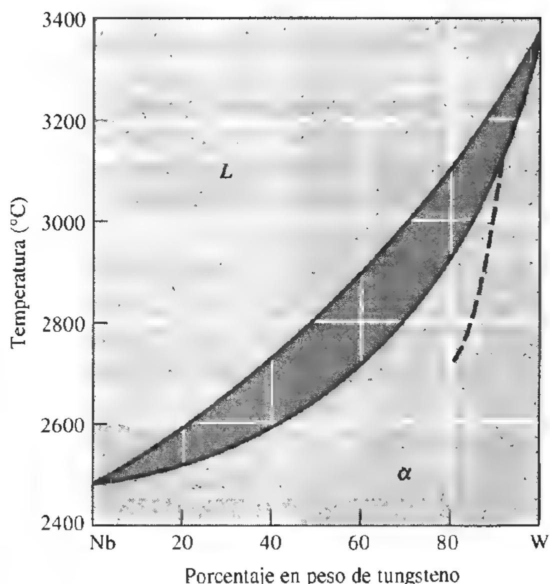


FIGURA 9-19 Diagrama de fases en equilibrio para el sistema Nb-W.

9-19 Se desea producir un material cerámico sólido MgO-FeO que contenga iguales porcentajes en mol de MgO y de FeO a 1200°C. Determine el % en peso de FeO dentro del cerámico (figura 9-18).

9-20 Se desea producir un cerámico MgO-FeO que tenga un 30% en peso de sólido a 2000°C. Determine la composición original del material cerámico en % en peso (figura 9-18).

9-21 Una aleación Nb-W mantenida a 2800°C es en parte líquida y en parte sólida.
(a) De ser posible, determine la composición de cada fase dentro de la aleación.
(b) De ser posible, determine la cantidad de cada fase dentro de la aleación (figura 9-19).

9-22 Una aleación Nb-W contiene 55% de α a 2600°C. Determine:
(a) la composición de cada fase y
(b) la composición original de la aleación (figura 9-19).

9-23 Suponga que un baño de 1200 lb de una aleación de Nb-40% en peso de W se mantiene a 2800°C. ¿Cuántas libras de tungsteno pueden agregarse a este baño antes que se forme algún sólido? ¿Cuántas libras de tungsteno deben agregarse para que todo el baño sea sólido? (figura 9-19).

9-24 Se produce un material compuesto reforzado con fibras, en el cual se incrustan fibras de tungsteno en

una matriz de Nb. El compuesto está formado de 70% en volumen de tungsteno.
(**a**) Calcule el % en peso de las fibras de tungsteno del compuesto.
(**b**) Suponga que el compuesto se calienta a 2600°C y se mantiene así durante varios años. ¿Qué ocurre con las fibras? Explique (figura 9-19).

9-25 Suponga que un crisol fabricado en níquel puro se utiliza para contener 500 gramos de cobre líquido a 1150°C. Describa lo que ocurrirá con el sistema si se conserva a esta temperatura durante varias horas. Explique.

9-26 Se combinan y funden igual número de moles de MgO y de FeO. Determine
(**a**) la temperatura de *liquidus*, la temperatura de *solidus*, y el rango de solidificación del material cerámico y
(**b**) determine las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 1800°C (figura 9-18).

9-27 Suponga que se combinan y funden 75 cm^3 de Nb y 45 cm^3 de W. Determine:
(**a**) la temperatura de *liquidus*, la temperatura de *solidus*, y el rango de solidificación de la aleación y
(**b**) determine las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 2800°C (figura 9-19).

9-28 A un material cerámico de NiO-60% mol de MgO se le permite solidificar. Determine:
(**a**) la composición del primer sólido que se forma y
(**b**) la composición del último líquido que solidifica bajo condiciones de equilibrio.

9-29 Se permite la solidificación de una aleación Nb-35% de tungsteno. Determine:
(**a**) la composición del primer sólido que se forma y
(**b**) la composición del último líquido que solidifica bajo condiciones de equilibrio (figura 9-19).

9-30 Para condiciones de equilibrio y para un material cerámico MgO con 65% en peso de FeO, determine:
(**a**) la temperatura de *liquidus*,
(**b**) la temperatura de *solidus*,
(**c**) el rango de solidificación,
(**d**) la composición del primer sólido que se forma durante la solidificación,
(**e**) la composición del último líquido a solidificarse,
(**f**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 1800°C y
(**g**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 1600°C (figura 9-18).

9.31 Para las condiciones fuera de equilibrio que se muestran para el material cerámico MgO-65% peso de FeO, determine:
(**a**) la temperatura de *liquidus*,
(**b**) la temperatura de *solidus* fuera de equilibrio,
(**c**) el rango de solidificación,
(**d**) la composición del primer sólido que se forma durante la solidificación,
(**e**) la composición del último líquido que se solidifica,
(**f**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 1800°C, y
(**g**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 1600°C (figura 9-18).

9-32 Para condiciones en equilibrio y una aleación de Nb-80% peso de W, determine:
(**a**) la temperatura de *liquidus*,
(**b**) la temperatura de *solidus*,
(**c**) el rango de solidificación,
(**d**) la composición del primer sólido que se forma durante solidificación,
(**e**) la composición del último líquido que solidifica,
(**f**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 3000°C y
(**g**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 2800°C (figura 9-19).

9-33 Para condiciones fuera de equilibrio como se muestran para la aleación Nb-80% en peso de W, determine:
(**a**) la temperatura de *liquidus*,
(**b**) la temperatura de *solidus* fuera de equilibrio,
(**c**) el rango de solidificación,
(**d**) la composición del primer sólido a formarse durante la solidificación,
(**e**) la composición del último líquido que solidifica,
(**f**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 3000°C y
(**g**) las fases presentes, sus composiciones y cantidades a 2800°C (figura 9-19).

9-34 La figura 9-20 muestra la curva de enfriamiento para un cerámico NiO-MgO. Determine:
(**a**) la temperatura de *liquidus*,
(**b**) la temperatura de *solidus*,
(**c**) el rango de solidificación,
(**d**) la temperatura de vaciado,
(**e**) el sobrecalentamiento,
(**f**) el tiempo de solidificación local,
(**g**) el tiempo de solidificación total y
(**h**) la composición del material cerámico.

9-35 La Figura 9-21 muestra la curva de enfriamiento para una aleación Nb-W. Determine:
(**a**) la temperatura de *liquidus*,
(**b**) la temperatura de *solidus*,

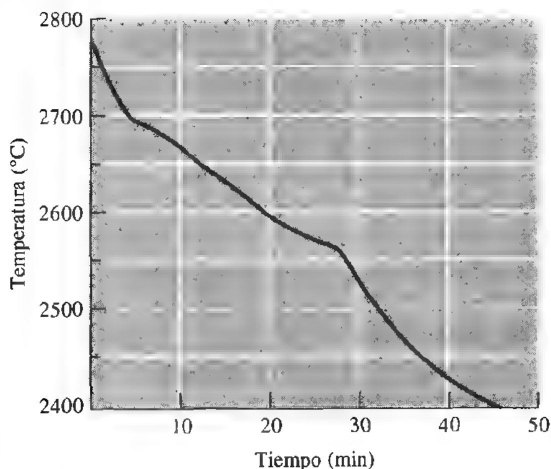


FIGURA 9-20 Curva de enfriamiento para el material cerámico NiO-MgO (para el problema 9-34).

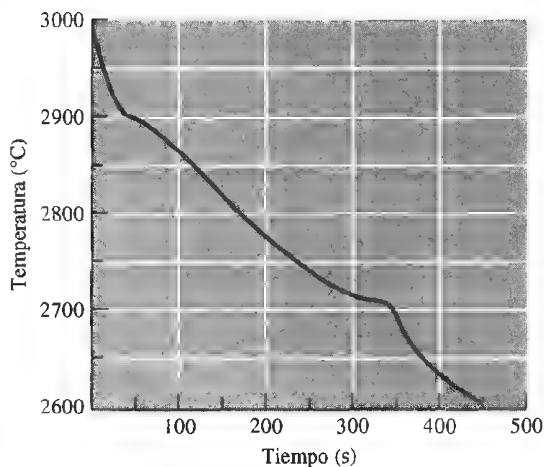


FIGURA 9-21 Curva de enfriamiento para una aleación Nb-W (para el problema 9-35).

(c) el rango de solidificación,
(d) la temperatura de vaciado,
(e) el sobrecalentamiento,
(f) el tiempo de solidificación local,
(g) el tiempo de solidificación total y
(h) la composición de la aleación.

9-36 En la figura 9-22 se muestran las curvas de enfriamiento para varias aleaciones Mo-V. Con base en estas curvas, construya el diagrama de fases Mo-V.

Problemas de diseño

9-37 La homogeneización de una aleación de cobre-níquel lentamente enfriada que tiene un espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios de 0.25 cm requiere ocho horas a 1000°C. Diseñe un proceso que produzca una estructura homogénea en una aleación cobre-níquel enfriada más aprisa con un EBDS de 0.005 cm.

9-38 Diseñe un proceso para producir un refractario NiO-60% de MgO cuya estructura es 40% fase vítrea a la temperatura ambiente. Incluya todas las temperaturas importantes.

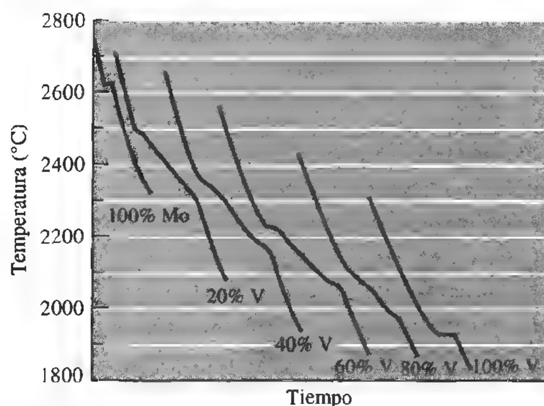


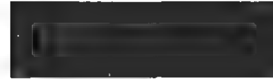
FIGURA 9-22 Curvas de enfriamiento para una serie de aleaciones Mo-V (para el problema 9-36).

9-39 Diseñe un método mediante el cual cuentas de vidrio (con una densidad de 2.3 g/cm^3) se puedan mezclar y distribuir uniformemente en una aleación Cu-20% Ni (densidad de 8.91 g/cm^3).

9-40 Suponga que el MgO contiene 5% mol de NiO. Diseñe un método de purificación por solidificación para reducir el NiO a menos de 1% mol en el MgO.

CAPÍTULO 10

Endurecimiento por dispersión durante la solidificación



10-1 Introducción

Cuando se excede el límite de solubilidad de un material al agregar demasiada cantidad del elemento aleante, se forma una segunda fase y se produce una aleación de dos fases. El límite entre las dos fases es una superficie en la cual el arreglo atómico no es perfecto. En los metales, este límite interfiere con el deslizamiento de las dislocaciones, endureciendo el material. El término general para nombrar al endurecimiento debido a la introducción de una segunda fase es **endurecimiento por dispersión**.

En este capítulo primero se analizarán los fundamentos del endurecimiento por dispersión, para poder determinar la estructura que se intenta producir. Posteriormente, se examinarán los tipos de reacciones que producen aleaciones multifásicas. Finalmente, se verán con algún detalle métodos para lograr el endurecimiento por dispersión, al controlar el proceso de solidificación.

10-2 Principios de endurecimiento por dispersión

En cualquier aleación endurecida por dispersión debe estar presente más de una fase. La fase continua, que por lo general está presente en mayor cantidad, se denominará la **matriz**. La segunda fase, presente por lo general en cantidades menores, es el **precipitado**. En algunos casos se forman dos fases simultáneamente. Estas estructuras se definen de manera distinta, a la mezcla íntima de las fases se le denomina **microconstituyente**.

Existen ciertas consideraciones de tipo general para determinar la forma en que las características de matriz y precipitado afectan las propiedades generales de una aleación metálica (figura 10-1).

1. La matriz deberá ser blanda y dúctil y el precipitado debe ser duro y resistente. El precipitado interfiere con el deslizamiento de las dislocaciones, en tanto que la matriz proporciona por lo menos cierta ductilidad a la aleación.
2. El precipitado duro debe ser discontinuo, en tanto que la matriz, blanda y dúctil debe ser continua. Si el precipitado fuera continuo, se propagarían grietas a lo largo de toda la estructura. Sin embargo, las grietas en el precipitado discontinuo y frágil son retenidas en la interfase precipitado-matriz.

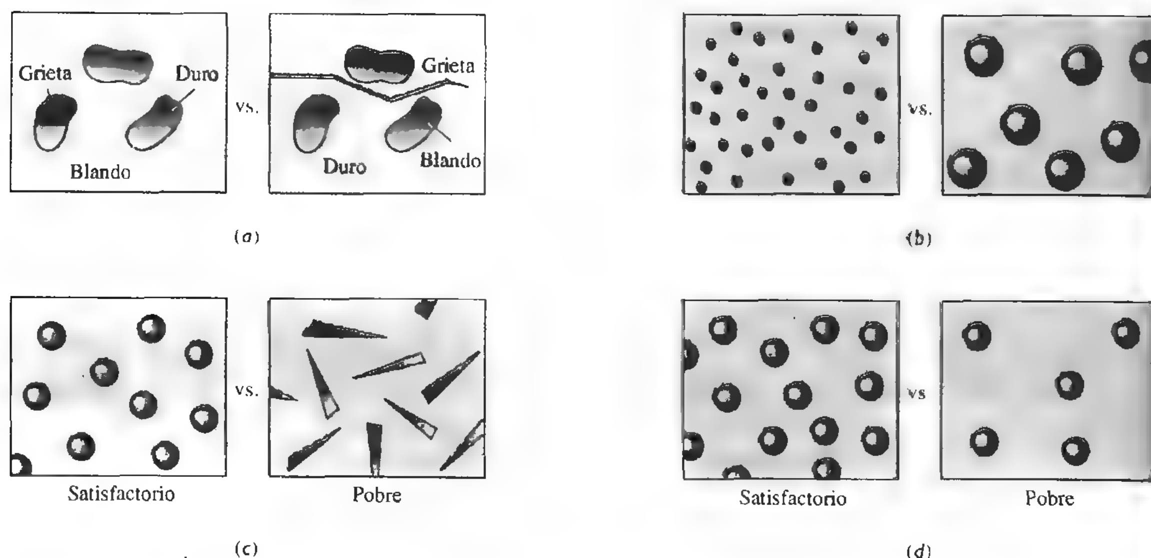


FIGURA 10-1 Consideraciones para un endurecimiento por dispersión eficaz: (a) El precipitado deberá ser duro y discontinuo; (b) las partículas del precipitado deberán ser pequeñas y numerosas; (c) las partículas del precipitado deberán ser redondas, en vez de puntiagudas o en forma de aguja y (d) a mayor cantidad de precipitado mayor endurecimiento.

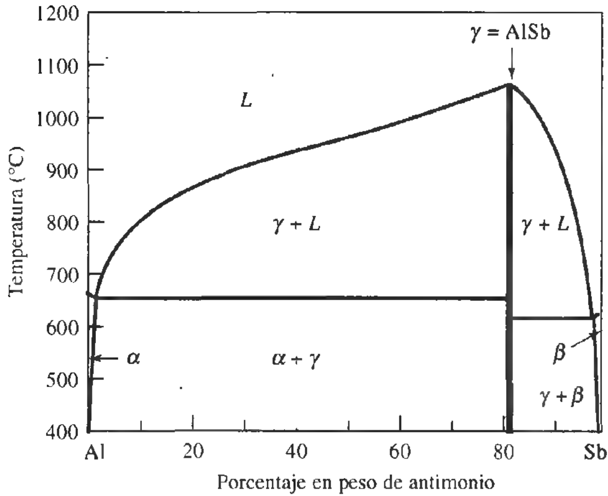
3. Las partículas de precipitado deben ser pequeñas y numerosas, incrementando la posibilidad de que interfieran en el proceso de deslizamiento.
4. Las partículas de precipitado deben ser redondas en vez de forma puntiaguda o de aguja, ya que la forma redonda es menos propensa a iniciar grietas o actuar como muesca.
5. Grandes cantidades de precipitado incrementan la resistencia de la aleación.

También se producen materiales de dos fases por razones distintas al endurecimiento; en estos casos pudieran no ser aplicables los criterios arriba citados. Por ejemplo, la tenacidad a la fractura de los materiales puede mejorarse al introducir una fase dispersa. Si se incorpora una fase dúctil a una matriz cerámica, o una fase de caucho a un polímero termoestable, se mejora la tenacidad; la formación de una densa red de precipitados en forma de aguja en algunas aleaciones de titanio ayuda a impedir el crecimiento de grietas. La producción de glóbulos de plomo muy blandos dentro del cobre mejora su maquinabilidad. La mayor parte de este capítulo, sin embargo, se concentrará en cómo los precipitados mejoran propiedades mecánicas, como el esfuerzo de cadencia.

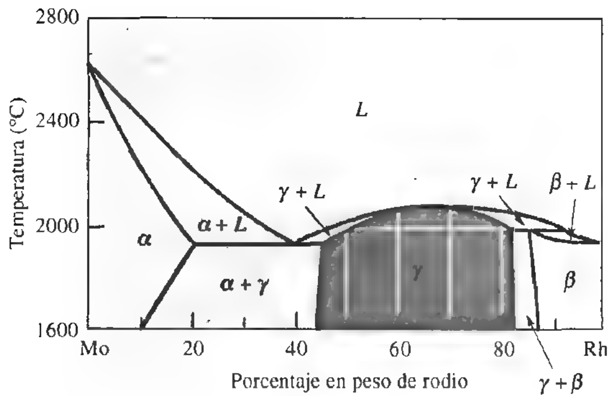
10-3 Compuestos intermetálicos

A menudo las aleaciones endurecidas por dispersión contienen un compuesto intermetálico. Un **compuesto intermetálico** está constituido por dos o más elementos, produciendo una nueva fase con composición, estructura cristalina y propiedades propias. Los compuestos intermetálicos casi siempre son muy duros y frágiles.

Los **compuestos intermetálicos estequiométricos** tienen una composición fija. Los aceros se endurecen debido a un compuesto estequiométrico, Fe_3C, que tiene una relación fija de 3 átomos de hierro a un átomo de carbono. Los compuestos intermetálicos estequiométricos están representados en el diagrama de fases por una línea vertical [figura 10-2(a)].



(a)



(b)

FIGURA 10-2 (a) El diagrama de fases aluminio-antimonio incluye un compuesto intermetálico estequiométrico γ. (b) El diagrama de fases molibdeno-rodio incluye un compuesto intermetálico no estequiométrico γ.

Los **compuestos intermetálicos no estequiométricos** pueden tener todo un rango de composiciones y a veces se conocen como **soluciones sólidas intermedias.** En el sistema molibdeno-rodio, la fase γ es un compuesto intermetálico [(figura 10-2(b)]. Dado que la relación de átomos molibdeno-rodio no es fija, γ puede contener desde 45% hasta 83% en peso de rodio a 1600°C. La precipitación del compuesto intermetálico no estequiométrico $CuAl_2$ es responsable del endurecimiento de varias aleaciones de aluminio importantes.

Los compuestos intermetálicos se utilizan con ventaja al dispersarlos en una matriz más blanda y dúctil, como se verá en éste y en capítulos siguientes. Sin embargo, existe un interés considerable en el uso de intermetálicos por sí mismos, aprovechando su alto punto de fusión, su rigidez, y su resistencia a la oxidación y a la termofluencia. Estos nuevos materiales, que incluyen el Ti_3Al y el Ni_3Al, mantienen su resistencia e incluso desarrollan una ductilidad que es aprovechable a temperaturas elevadas (figura 10-3).

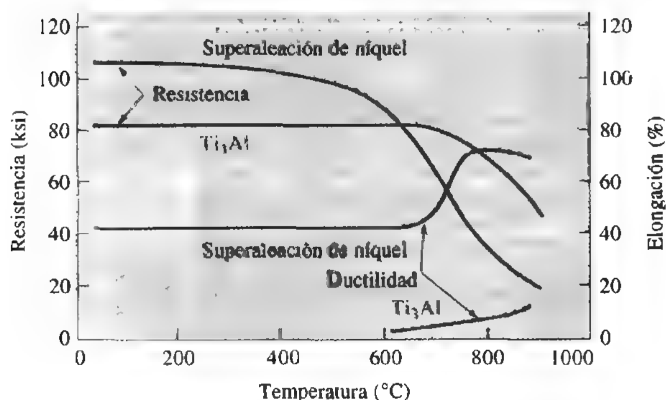


FIGURA 10-3 Resistencia y ductilidad del compuesto intermetálico Ti_3Al, en comparación con una superaleación convencional de níquel.

Los aluminuros de titanio, TiAl, también conocido como aleación gama (γ), y el Ti_3Al llamado aleación α_2, son compuestos intermetálicos no estequiométricos, que sirven para una diversidad de aplicaciones, como motores de turbinas a gas o el avión aeroespacial. Ambas sustancias tienen **estructuras cristalinas ordenadas**; en la estructura ordenada, los átomos de Ti y de Al ocupan posiciones específicas en la red, en vez de ubicaciones al azar, como ocurre en la mayor parte de las soluciones sólidas (figura 10-4). En la estructura cristalina tetragonal centrada en las caras del TiAl (figura 10-5) los átomos de titanio están localizados en los puntos de red correspondientes a las esquinas y caras superior e inferior de la celda unitaria, en tanto que los átomos de aluminio se encuentran sólo en las otras cuatro caras de la celda. La estructura ordenada dificulta el movimiento de las dislocaciones (dando como resultado baja ductilidad a bajas temperaturas), pero también ocasiona una alta energía de activación para la difusión, dando una buena resistencia a la termofluencia a temperaturas elevadas. Los compuestos ordenados de NiAl y de Ni_3Al también son candidatos para aeronaves supersónicas, motores a reacción y aeronaves comerciales de alta velocidad.

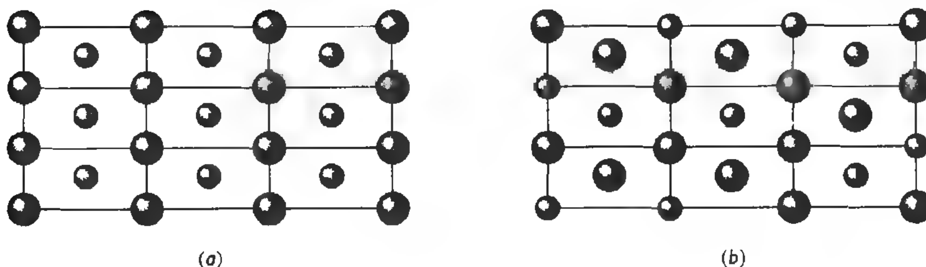


FIGURA 10-4 En una red ordenada, los átomos sustitucionales ocupan puntos específicos en la red (a), en tanto que en las redes normales, los átomos sustitucionales se ubican al azar en los puntos de la red (b).

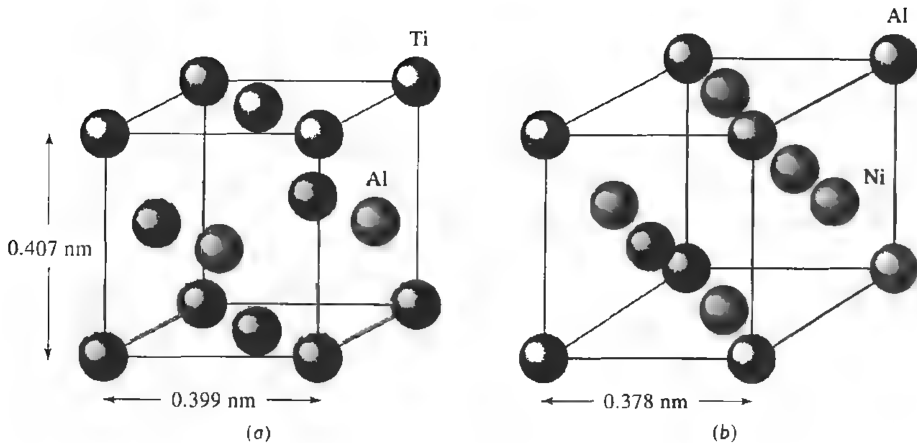


FIGURA 10-5 Celdas unitarias ordenadas de dos compuestos intermetálicos: (a) El TiAl tiene una celda tetragonal centrada en las caras, y (b) Ni_3Al tiene una red cúbica centrada en las caras.

EJEMPLO 10-1 Selección y diseño de materiales para un vehículo aerospacial

Diseñe un material adecuado para los componentes de un vehículo aerospacial que alcanza altas temperaturas al reingresar en la órbita terrestre.

SOLUCIÓN

El material debe soportar las altas temperaturas generadas cuando el vehículo ingresa en la atmósfera terrestre y además queda expuesto al oxígeno. Se requiere cierta ductilidad en el material para proporcionar tolerancia a los daños al vehículo. Finalmente, el material debe tener baja densidad para minimizar el peso del vehículo.

El requisito de ductilidad sugiere una aleación metálica. Los metales de alta temperatura que pudieran tomarse en consideración incluyen el tungsteno (densidad de 19.254 g/cm^3), el níquel (densidad de 8.902 g/cm^3) y el titanio (densidad de 4.507 g/cm^3). El tungsteno y el níquel son bastante pesados y, como se verá en un capítulo posterior, el titanio, a temperaturas elevadas, es poco resistente a la oxidación. Sin embargo, un compuesto intermetálico puede ser la solución. El TiAl y el Ni_3Al tienen buenas propiedades, resistencia a la oxidación y algo de ductilidad a altas temperaturas. Se pueden estimar sus densidades a partir de sus estructuras cristalinas.

Los parámetros de red de la celda unitaria TiAl tetragonal centrada en las caras, son $a_0 = 3.99 \times 10^{-8}$ cm y $c_0 = 4.07 \times 10^{-8}$ cm. En cada celda unitaria existen dos átomos de titanio y dos de aluminio. Por lo tanto:

$$\rho_{TiAl} = \frac{(2Ti)(47.9) + (2Al)(26.981)}{(3.99 \times 10^{-8})^2(4.07 \times 10^{-8})(6.02 \times 10^{23})} = 3.84 \text{ g/cm}^3$$

El parámetro de red para el Ni_3Al es 3.78×10^{-8} cm; cada celda unitaria contiene tres átomos de níquel y un átomo de aluminio:

$$\rho = \frac{(3Ni)(58.71) + (1Ti)(47.9)}{(3.78 \times 10^{-8})^3(6.02 \times 10^{23})} = 6.89 \text{ g/cm}^3$$

El TiAl tiene aproximadamente la mitad de la densidad del Ni_3Al y, si las demás propiedades son comparables, el TiAl puede ser la elección adecuada.

10-4 Diagramas de fases con reacciones de tres fases

Muchas combinaciones de dos elementos producen diagramas de fases más complicados que los sistemas isomorfos. Estos sistemas contienen reacciones que implican tres fases independientes. En la figura 10-6 aparecen definidos cinco de ellos. Cada una de las reacciones puede ser identificada en un diagrama de fases complejo mediante el procedimiento siguiente:

1. Localice una línea horizontal en el diagrama de fases. La línea horizontal que indica la presencia de una reacción de tres fases representa la temperatura a la cual ocurre la reacción en condiciones de equilibrio.
2. Localice tres puntos distintos en la línea horizontal: los dos extremos, más un tercer punto, a menudo cerca del centro de la línea horizontal. El punto central representa la composición a la cual ocurre la reacción de tres fases.
3. Busque directamente por encima del punto central e identifique la fase o fases presentes; busque inmediatamente por debajo del punto central e identifique la fase o fases presentes. A continuación escriba, en forma de reacción, la fase o fases por encima del punto central que se transforman en la fase o fases por debajo del punto. Compare esta reacción con las de la figura 10-6 para identificarla.

EJEMPLO 10-2

Considere el diagrama de fases de la figura 10-7. Identifique las reacciones de tres fases que ocurren

SOLUCIÓN

Encontramos rectas horizontales a 1150°C, 920°C, 750°C, 450°C y 300°C,

Eutéctica	$L \rightarrow \alpha + \beta$	L; α; β; $\alpha + \beta$
Peritéctica	$\alpha + L \rightarrow \beta$	$\alpha + L$; α; L; β
Monotéctica	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	Zona de miscibilidad; L_1; L_2; α; $\alpha + L_2$
Eutectoide	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	γ; α; β; $\alpha + \beta$
Peritectoide	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	$\alpha + \beta$; α; β; γ

FIGURA 10-6 Las cinco reacciones de tres fases de mayor importancia en los diagramas de fases binarios

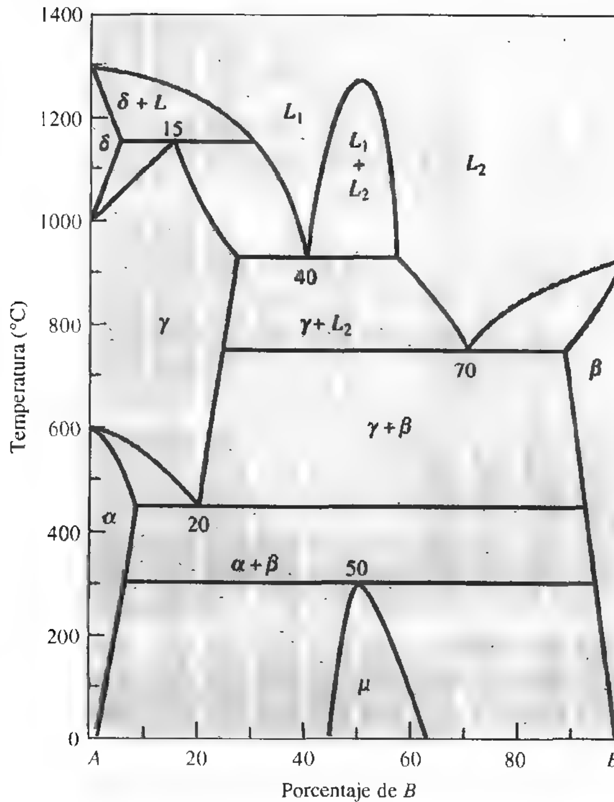


FIGURA 10-7 Diagrama de fases hipotético (para el ejemplo 10-2).

1150°C:El punto central está a 15% B. $\delta + L$ están presentes por encima del punto y γ está por debajo. La reacción es

Peritéctica, $\delta + L \rightarrow \gamma$

920°C: Esta reacción ocurre a 40% B,

Monotéctica, $L_1 \rightarrow \gamma + L_2$

750°C: Esta reacción ocurre a 70% B,

Eutéctica, $L \rightarrow \gamma + \beta$

450°C: Esta reacción ocurre a 20% B,

Eutectoide, $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$

300°C: Esta reacción ocurre a 50% B,

Peritectoide, $\alpha + \beta \rightarrow \mu$

■

Las reacciones **eutéctica**, **peritéctica** y **monotéctica** forman parte del proceso de solidificación. Las aleaciones que se utilizan para fundición o soldadura a menudo aprovechan el bajo punto de fusión de la reacción eutéctica. El diagrama de fases de las aleaciones monotécticas tiene un domo o **zona de miscibilidad**, en donde coexisten dos fases líquidas. En el sistema cobre-plomo, la reacción monotéctica produce minúsculos glóbulos de plomo disperso, que mejoran la capacidad de maquinado de la aleación de cobre. Las reacciones peritécticas conducen a la solidificación fuera de equilibrio y a la segregación.

Las reacciones **eutectoide** y **peritectoide** son reacciones exclusivas al estado sólido. La reacción eutectoide forma la base del tratamiento térmico de varios sistemas de aleaciones, incluyendo el acero. La reacción peritectoide es extremadamente lenta, produciendo en las aleaciones estructuras fuera de equilibrio no deseables.

Cada una de estas reacciones de tres fases ocurre a una temperatura y composición fijas. La regla de las fases de Gibbs para una reacción de tres fases a presión constante es

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0, \quad (10\text{-}1)$$

esto porque hay dos componentes en un diagrama de fases binario y tres fases involucradas en la reacción. Cuando las tres fases están en equilibrio durante la reacción, no hay grados de libertad. La temperatura y la composición de cada fase implicada en una reacción de tres fases quedan fijas.

10-5 El diagrama de fases eutéctico

El sistema plomo-estaño contiene solamente una reacción eutéctica simple (figura 10-8). Este sistema de aleación es la base de las aleaciones más comunes para soldadura. A continuación se examinan cuatro clases de aleaciones dentro de este sistema.

Aleaciones de solución sólida Aleaciones que contienen de 0 a 2 por ciento de Sn se comportan exactamente como las aleaciones cobre-níquel; durante la solidificación se forma una solución sólida de una fase α (figura 10-9). Estas aleaciones se endurecen por solución sólida, por deformación y controlando el proceso de solidificación para refinar la estructura de grano.

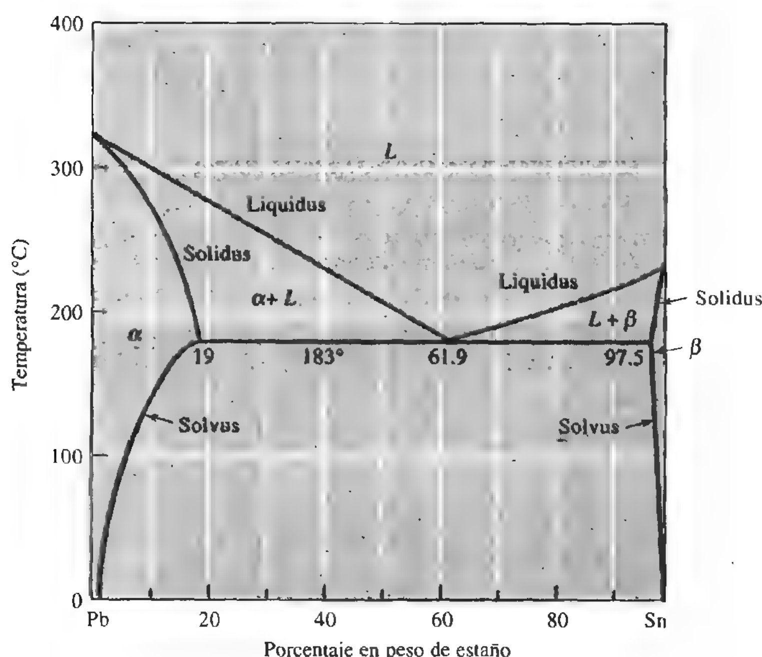


FIGURA 10-8 Diagrama de fases en equilibrio plomo-estaño.

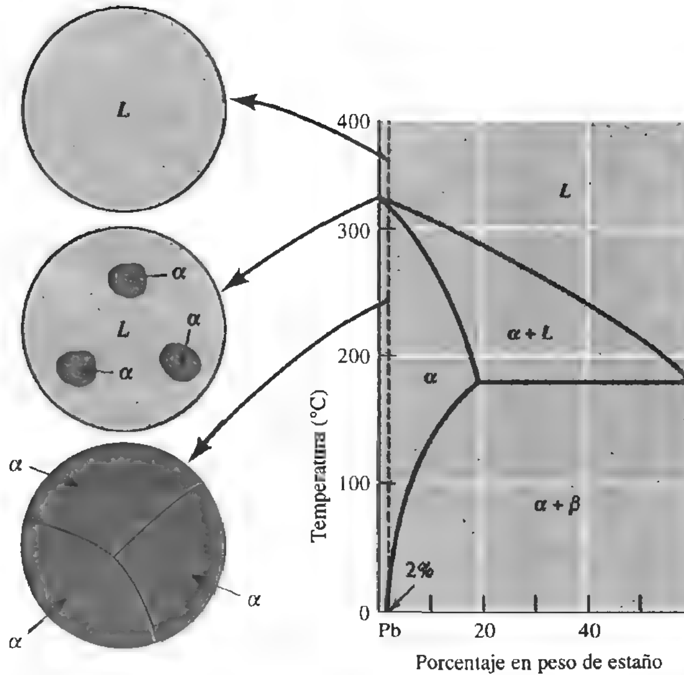


FIGURA 10-9 Solidificación y microestructura de una aleación Pb-2% Sn. La aleación es una solución sólida monofásica.

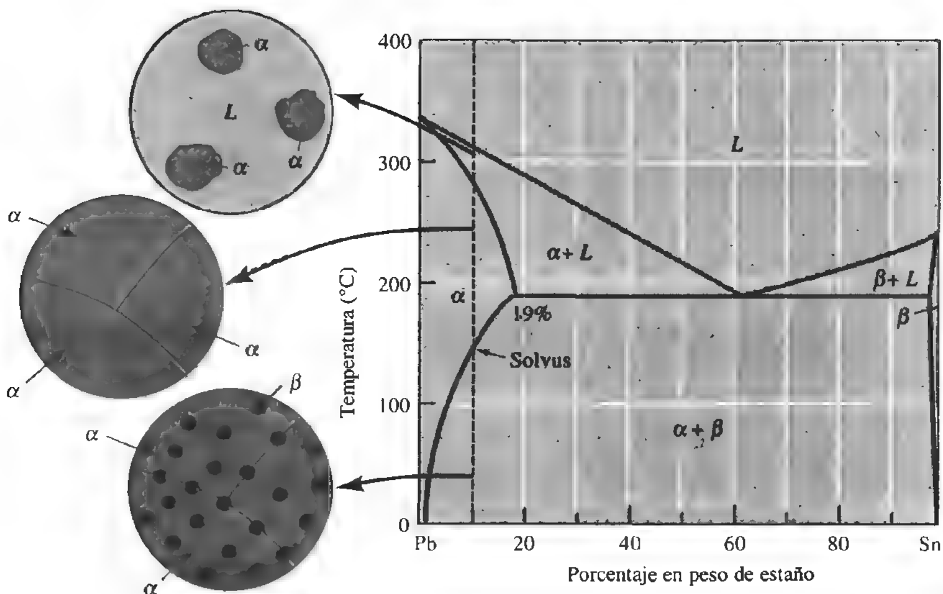


FIGURA 10-10 Solidificación, precipitación y microestructura de una aleación Pb-10% Sn. Algo de endurecimiento por dispersión ocurre conforme se precipita el sólido *β*.

Aleaciones que exceden el límite de solubilidad Las aleaciones que contienen entre 2 y 19 por ciento de Sn también se solidifican para producir una sola solución sólida α. Sin embargo, conforme la aleación se sigue enfriando, ocurre una reacción al estado sólido permitiendo que se precipite una segunda fase sólida β a partir de la fase original α (figura 10-10).

La fase α es una solución sólida de estaño en plomo. Sin embargo, la solubilidad del estaño en la solución sólida α es limitada. A 0°C, sólo 2% de Sn se puede disolver en α. Conforme se incrementa la temperatura, se disuelve más estaño en el plomo hasta que a los 183°C, la solubilidad del estaño en el plomo se ha incrementado a 19% de Sn. Ésta es la solubilidad máxima del estaño en el plomo. La solubilidad del estaño en el plomo sólido a cualquier temperatura está dada por la línea de **solvus**. Cualquier aleación que contenga entre 2 y 19 por ciento de Sn se enfriará más allá del solvus, excediendo el límite de solubilidad y produciendo una pequeña cantidad de fase β.

Las propiedades de este tipo de aleación se pueden controlar mediante varias técnicas, incluyendo el endurecimiento por solución sólida de la porción α de la estructura, controlando la microestructura producida durante la solidificación y controlando la cantidad y las características de la fase β. Este último mecanismo es un tipo de endurecimiento por dispersión y se analizará en detalle en el capítulo 11.

EJEMPLO 10-3

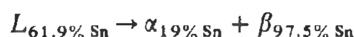
Determine (a) la solubilidad del estaño en el plomo sólido a 100°C, (b) la máxima solubilidad del plomo en el estaño sólido y (c) la cantidad de β que se forma en una aleación Pb-10% Sn enfriada a 0°C.

SOLUCIÓN

1. La temperatura de 100°C interseca la línea de solvus en 5% de Sn. Por lo tanto, la solubilidad del estaño en el plomo a 100°C es de 5% de Sn.
2. La máxima solubilidad de plomo en estaño, que se encuentra del lado rico en estaño del diagrama de fases, ocurre a la temperatura eutéctica de 183°C y es de 2.5% de Pb.
3. A 0°C, la aleación de 10% de estaño está en una región $\alpha + \beta$ del diagrama de fases. Al dibujar una isoterma en 0°C y utilizando la regla de la palanca, se encuentra que

$$\%\beta = \frac{10 - 2}{100 - 2} \times 100 = 8.2\%$$

Aleaciones eutécticas La aleación que contiene 61.9% de Sn tiene la composición eutéctica (figura 10-11). Por encima de los 183°C la aleación es totalmente líquida y debe contener 61.9% Sn. Después de que se enfría el líquido hasta 183°C la reacción eutéctica se inicia,



$$L_{61.9\%\,Sn} \rightarrow \alpha_{19\%\,Sn} + \beta_{97.5\%\,Sn}$$

Dos soluciones sólidas, α y β, se forman durante la reacción eutéctica. Las composiciones de las dos soluciones sólidas están dadas o representadas por los extremos de la línea eutéctica. Durante la solidificación, el crecimiento del microconstituyente eutéctico requiere tanto de la remoción del calor latente de fusión, como de la redistribución de los dos tipos diferentes de átomos mediante la difusión. Ya que la solidificación ocurre completamente a 183°C, la curva de enfriamiento es similar a la de un metal puro (figura 10-12), esto es, a la temperatura eutéctica se da una estabilización térmica.

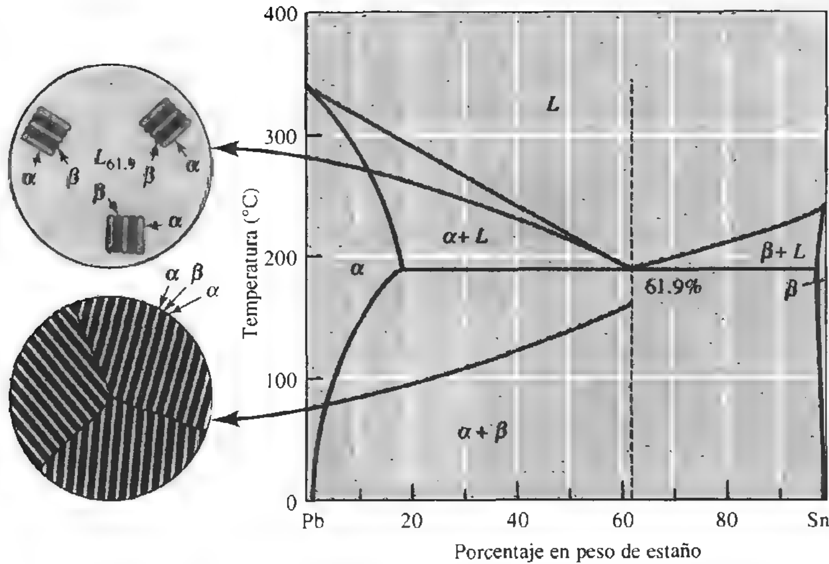


FIGURA 10-11 Solidificación y microestructura de la aleación eutéctica Pb-61.9% Sn.

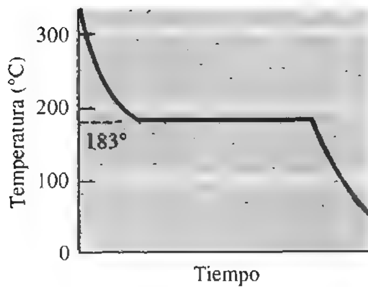


FIGURA 10-12 La curva de enfriamiento para una aleación eutéctica presenta una estabilización térmica simple, ya que los eutécticos solidifican o se funden a una sola temperatura.

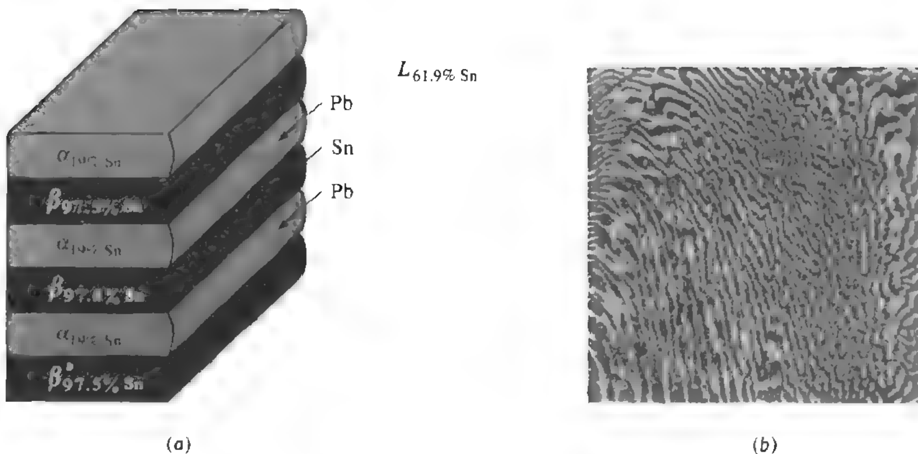


FIGURA 10-13 (a) Redistribución de los átomos durante el crecimiento laminar del microconstituyente eutéctico plomo-estaño. Los átomos de estaño en el líquido se difunden de manera preferencial hacia las placas de la fase β y los átomos de plomo se difunden hacia las placas α. (b) Microfotografía del microconstituyente eutéctico plomo-estaño (× 400).

En vista de que los átomos se redistribuyen durante la solidificación eutéctica, se desarrolla una microestructura característica. En el sistema plomo-estaño, las fases sólidas α y β crecen del líquido en forma **laminar** o en placas (figura 10-13). La estructura laminar permite que los átomos de plomo y de estaño se muevan a través del líquido, en donde la difusión es rápida, sin que los átomos deban moverse una distancia considerable. Esta estructura laminar es característica de muchos otros sistemas eutécticos.

El producto de la reacción eutéctica es un arreglo únicó y característico de dos fases sólidas llamado **microconstituyente eutéctico**. En la aleación Pb-61.9% Sn, se forma 100% de microconstituyente eutéctico, ya que la totalidad del líquido se transforma siguiendo la reacción eutéctica.

EJEMPLO 10-4

Determine la cantidad y composición de cada fase en el microconstituyente eutéctico de una aleación plomo-estaño.

SOLUCIÓN

El microconstituyente eutéctico contiene 61.9% de Sn. Si se utiliza la regla de la palanca a una temperatura justo por debajo de la temperatura eutéctica, dígase a a 182°C, ya que ésta es la temperatura a la cual la reacción eutéctica termina. El punto de apoyo de la palanca es 61.9% de Sn. Los extremos de la isoterma coinciden aproximadamente con los extremos de la línea eutéctica. La cantidad de α y β en el eutéctico es

$$\alpha\text{: Pb-19\% Sn} \qquad \%\alpha = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} \times 100 = 45\%$$

$$\beta\text{: Pb-97.5\% Sn} \qquad \%\beta = \frac{61.9 - 19}{97.5 - 19} \times 100 = 55\%$$

■

Aleaciones hipoeutécticas e hipereutécticas Cuando se enfría una aleación que contiene entre 19 y 61.9 por ciento de estaño, el líquido empieza a solidificar a la temperatura de *liquidus*. Sin embargo, la solidificación termina pasando por la reacción eutéctica (figura 10-14). Esta secuencia de solidificación ocurre siempre que la línea vertical, correspondiente a la composición original de la aleación, cruza tanto la línea de *liquidus* como la línea eutéctica.

Las aleaciones con composiciones entre 19 y 61.9% de Sn se conocen como **aleaciones hipoeutécticas**, es decir, aleaciones que contienen menos de la cantidad eutéctica de estaño. Una aleación hacia la derecha de la composición eutéctica, entre el 61.9 y 97.5 por ciento es una **aleación hipereutéctica.**

Considérese una aleación hipoeutéctica Pb-30% Sn y se analizan los cambios en su estructura durante la solidificación (figura 10-14). Al llegar a la temperatura de *liquidus* de 260°C, nuclea el sólido α que contiene aproximadamente 12% de Sn. El sólido α crece hasta que la aleación se enfría justo por encima de la temperatura eutéctica. La isoterma a 184° C indica que el sólido α contiene 19% de Sn, y el líquido restante 61.9% de Sn, es decir a 184° C el líquido contiene la composición eutéctica. Cuando se enfría la aleación por debajo de 183°C, todo el líquido restante se transforma siguiendo la reacción eutéctica en una mezcla laminar de α y β. El resultado es la microestructura que se ve en la figura 10-15(a). Es importante notar que el microconstituyente eutéctico rodea al sólido α formado entre las temperaturas de *liquidus* y eutéc tica. El microconstituyente eutéctico es continuo.

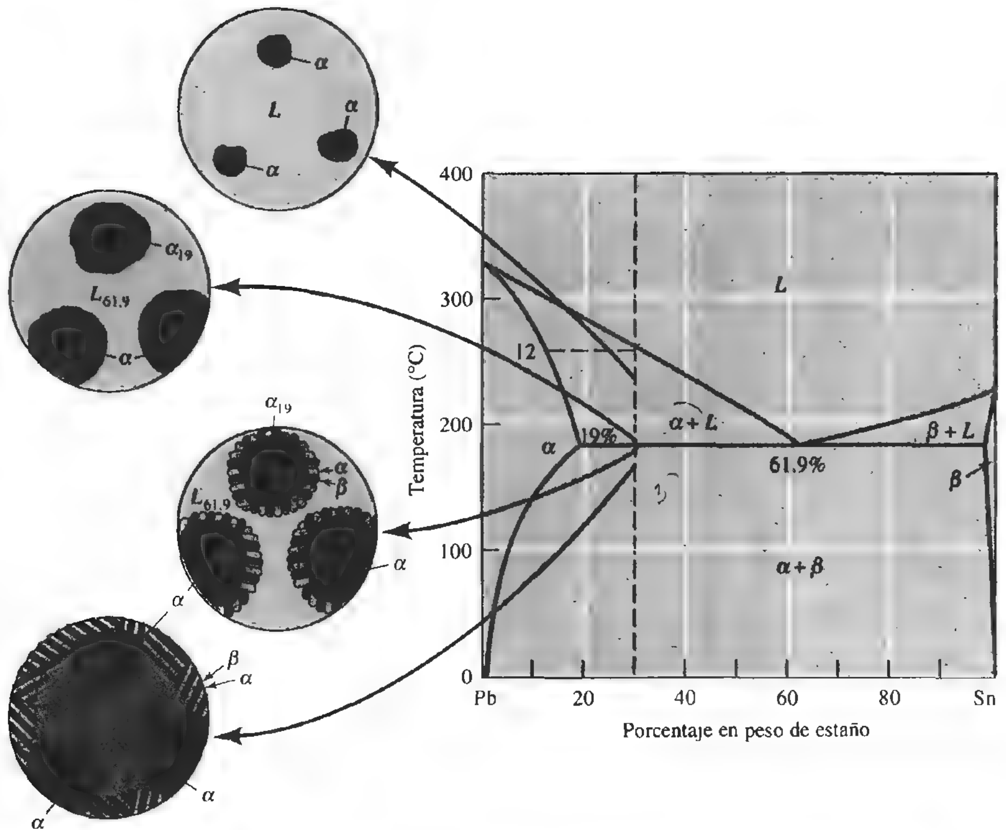


FIGURA 10-14 Solidificación y microestructura de una aleación hipoeutéctica (Pb-30% Sn).

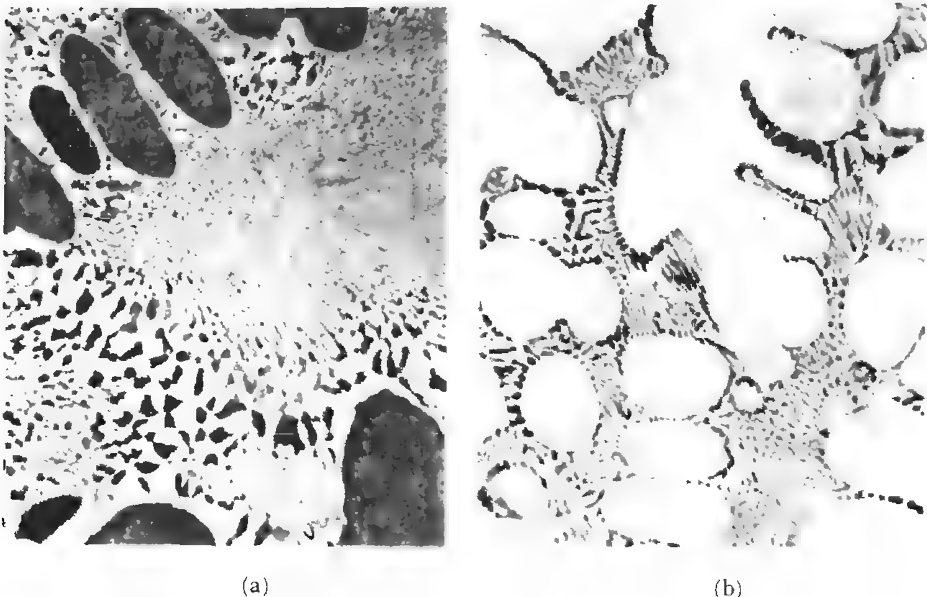


FIGURA 10-15 (a) Aleación hipoeutéctica plomo-estaño. (b) Aleación hipereutéctica plomo-estaño. El constituyente oscuro es el sólido α rico en plomo, el constituyente claro es el sólido β rico en estaño y la estructura formada por placas delgadas es el eutéctico (× 400).

EJEMPLO 10-5

Para una aleación Pb-30% Sn, determine la cantidad y composición de cada fase presente a 300°C, 200°C, 184°C, 182°C y 0°C.

SOLUCIÓN

Temperatura (°C)	Fases	Composición	Cantidad
300	L	L: 30% Sn	$L = 100\%$
200	$\alpha + L$	L: 55% Sn	$L = \frac{30-18}{55-18} \times 100 = 32\%$
		α: 18% Sn	$\alpha = \frac{55-30}{55-18} \times 100 = 68\%$
184	$\alpha + L$	L: 61.9% Sn	$L = \frac{30-19}{61.9-19} \times 100 = 26\%$
		α: 19% Sn	$\alpha = \frac{61.9-30}{61.9-19} \times 100 = 74\%$
182	$\alpha + \beta$	α: 19% Sn	$\alpha = \frac{97.5-30}{97.5-19} \times 100 = 86\%$
		β: 97.5% Sn	$\beta = \frac{30-19}{97.5-19} \times 100 = 14\%$
0	$\alpha + \beta$	α: 2% Sn	$\alpha = \frac{100-30}{100-2} \times 100 = 71\%$
		β: 100% Sn	$\beta = \frac{30-2}{100-2} \times 100 = 29\%$

La fase sólida α que se forma al enfriar la aleación entre las temperaturas de *liquidus* y eutéctico se denomina **microconstituyente proeutéctico** o **primario**. Este sólido α no tomó parte en la reacción eutéctica. A menudo se encuentra que las cantidades y composiciones de los microconstituyentes son más útiles que las cantidades y composiciones de las fases.

EJEMPLO 10-6

Determine la cantidad y composición de cada microconstituyente en una aleación Pb-30% Sn inmediatamente después de que se haya terminado la reacción eutéctica.

SOLUCIÓN

Los microconstituyentes son α primaria y el eutéctico. Se puede determinar la cantidad y composición de cada uno si se analiza cómo se forman. La fase α primaria es todo el sólido α que se forma antes de que la aleación se enfríe a la temperatura eutéctica; el microconstituyente eutéctico es todo el líquido que se transforma siguiendo la reacción eutéctica. A una temperatura justo por encima de la eutéctica, unos 184°C, las cantidades y composiciones de las dos fases son:

$$\alpha\text{: } 19\%\text{ Sn} \qquad \%\alpha = \frac{61.9 - 30}{61.9 - 19} \times 100 = 74\% = \%\text{ de } \alpha \text{ primaria}$$

$$L\text{: } 61.9\%\text{ Sn} \qquad \%L = \frac{30 - 19}{61.9 - 19} \times 100 = 26\% = \%\text{ de eutéctico}$$

Cuando la aleación se enfría por debajo de la temperatura eutéctica a 182°C, todo el líquido a 184°C se transforma en eutéctico y la composición del microconstituyente eutéctico es de 61.9% de Sn. El sólido α presente a 184°C se conserva sin modificación y es el microconstituyente primario.

■

La curva de enfriamiento para una aleación hipoeutéctica se compone de la parte correspondiente a las aleaciones en solución sólida y la de las aleaciones puramente eutécticas (figura 10-16). Cuando se empieza a formar el sólido α primario, ocurre un cambio en la pendiente de la curva a la temperatura de *liquidus*. La evolución del calor latente de fusión reduce la velocidad de enfriamiento mientras crece el sólido α. Cuando la aleación se enfría hasta la temperatura eutéctica, se produce una estabilización térmica mientras la reacción eutéctica ocurre a 183°C. La secuencia de solidificación para una aleación hipereutéctica es similar, produciéndose la microestructura que se muestra en la figura 10-15(b).

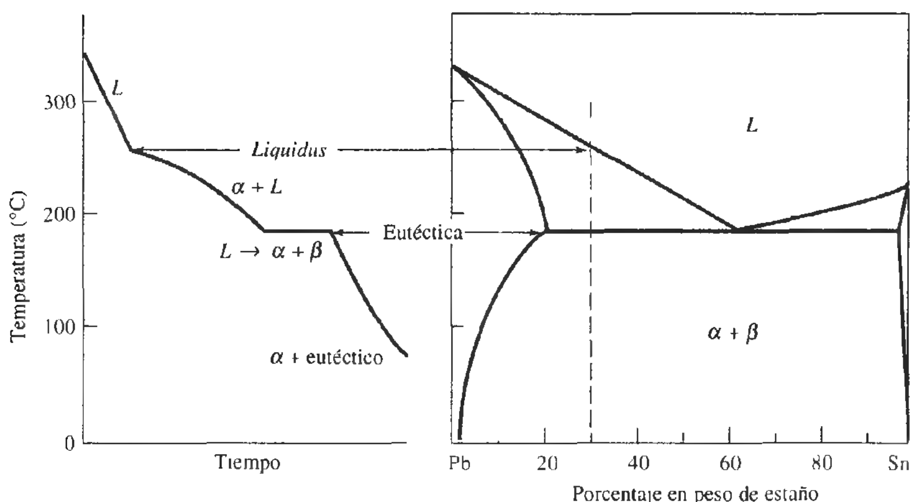


FIGURA 10-16 Curva de enfriamiento para una aleación hipoeutéctica Pb-30% Sn.

10-6 Resistencia de las aleaciones eutécticas

Cada fase en una aleación eutéctica ha sido, hasta cierto grado, endurecida por solución sólida. En el sistema plomo-estaño, la fase α, que es una solución sólida de estaño en plomo es más resistente que el plomo puro. Algunas aleaciones eutécticas se pueden endurecer trabajándolas en frío. También se puede controlar el tamaño del grano agregando inoculantes o refinadores de grano apropiados. Finalmente, se puede influir sobre las propiedades de la aleación controlando la cantidad y microestructura del eutéctico.

Tamaño de grano eutéctico Los granos eutécticos se nuclean y crecen de manera independiente. Dentro de cada grano la orientación de las laminillas en el microconstituyente eutéctico es idéntica. La orientación cambia al cruzar un borde de grano [figura 10-21(a)]. Se puede refinar el grano eutéctico y mejorar la resistencia de la aleación eutéctica mediante la inoculación.

Espaciamiento interlaminar El **espaciamiento interlaminar** del eutéctico es la distancia del centro de una laminilla de α al centro de la siguiente laminilla de α (figura 10-17). Un espaciamiento interlaminar pequeño indica que el área de interfase α-β es grande, y esto incrementa la resistencia del eutéctico.

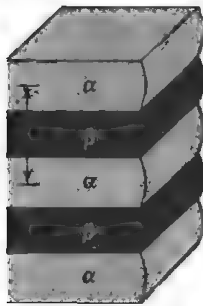


FIGURA 10-17 Espaciamiento interlaminar del microconstituyente eutéctico.

El espaciamiento interlaminar se determina principalmente por la velocidad de crecimiento del eutéctico,

$$\lambda = cR^{-1/2}, \qquad (10\text{-}2)$$

donde R es la rapidez de crecimiento (cm/s) y c es una constante. El espaciamiento interlaminar para el eutéctico plomo-estaño aparece en la figura 10-18. Se puede incrementar la velocidad de crecimiento R y, en consecuencia, reducir el espaciamiento interlaminar, aumentando la velocidad de enfriamiento o reduciendo el tiempo de solidificación.

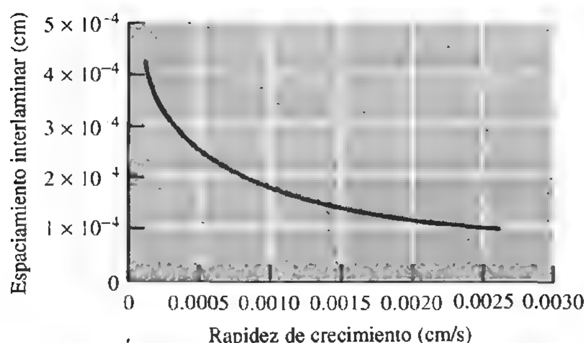


FIGURA 10-18 Efecto de la rapidez de crecimiento sobre el espaciamiento interlaminar del eutéctico plomo-estaño.

EJEMPLO 10-7 **Diseñe un proceso de solidificación direccionado**

Diseñe un proceso para producir un solo "grano" de microconstituyente eutéctico Pb-Sn, en el cual el espaciamiento interlaminar sea de 0.00034 cm.

SOLUCIÓN

Se puede utilizar un proceso de solidificación direccionado para producir un solo grano y al mismo tiempo controlar la rapidez de crecimiento para asegurar que se consiga el espaciamiento interlaminar correcto. Para obtener $\lambda = 0.00034$ cm, se necesita una rapidez de crecimiento de 0.00025 cm/s (figura 10-18).

La figura 10-19 muestra cómo se puede conseguir esta rapidez de crecimiento. La aleación Pb-61.9% Sn se fundirá en un molde dentro de un horno. El molde se retira del horno a la velocidad de 0.00025 cm/s y se enfriaría con un chorro de agua. Si a través del espiral solamente crece un grano eutéctico, todas las laminillas estarán alineadas en paralelo a la dirección del crecimiento. Si la pieza a fabricar tiene 10 cm de largo, tomaría 40,000 s, es decir 11 h, para producir el componente.

Este método ha sido utilizado para producir componentes solidificados direccionalmente de aleaciones eutécticas base níquel para alta temperatura, en motores de reacción.

■

Cantidad de eutéctico También se pueden controlar las propiedades mediante las cantidades relativas del microconstituyente primario y del eutéctico. En el sistema plomo-estaño, la

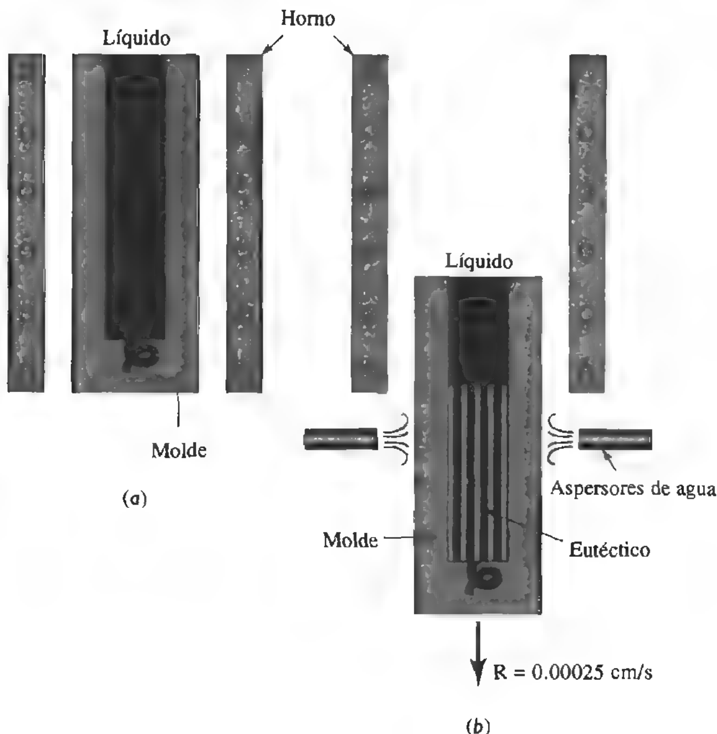


FIGURA 10-19 Solidificación direccionada de una aleación eutéctica Pb-Sn: (a) El metal en el horno se funde, (b) el molde se retira lentamente del horno y el metal líquido se enfría (para el ejemplo 10-7).

cantidad de microconstituyente eutéctico cambia de 0 a 100 por ciento cuando se incrementa el contenido de estaño de 19 a 61.9 por ciento. Con cantidades crecientes de un microconstituyente eutéctico más resistente, aumenta la resistencia de la aleación (figura 10-20). De manera similar, cuando se incrementa el plomo que se añade al estaño de 2.5 a 38.1% de Pb, se reduce la cantidad de β primaria en la aleación hipereutéctica, incrementándose la cantidad del eutéctico y, por tanto, la resistencia. Cuando ambas fases individuales tienen aproximadamente la misma resistencia, se espera que la aleación eutéctica presente la resistencia más alta, debido a un endurecimiento por dispersión eficaz.

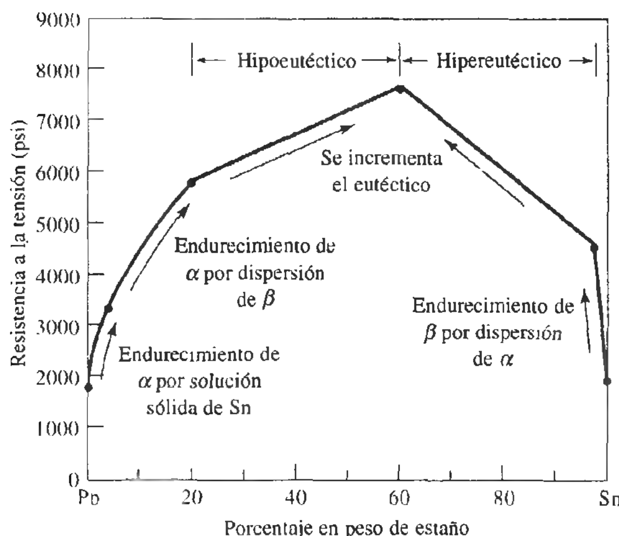


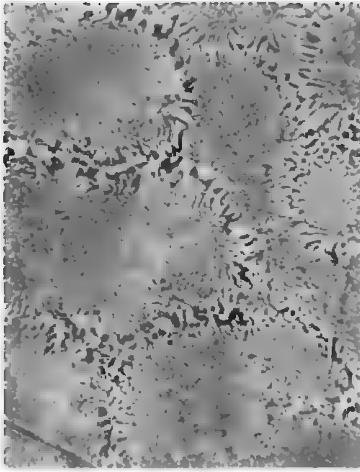
FIGURA 10-20 Efecto de la composición y del mecanismo de endurecimiento sobre la resistencia a la tensión de las aleaciones plomo-estaño.

Microestructura del eutéctico No todos los eutécticos tienen una estructura laminar. La forma de las fases en el microconstituyente es influida por la velocidad de enfriamiento, la presencia de impurezas y por la naturaleza de la aleación (figura 10-21).

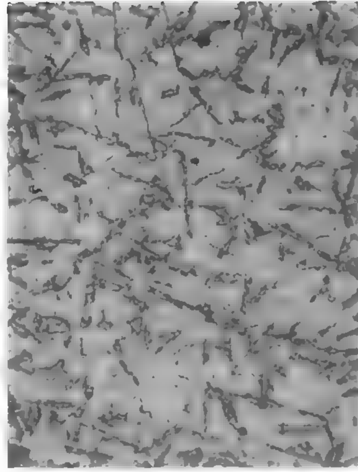
El diagrama de fases eutéctico aluminio-silicio forma la base para un buen número de aleaciones comerciales importantes (figura 10-22). Sin embargo, la fase de silicio en el eutéctico crece en forma de placas delgadas y planas, las cuales en una microfotografía aparecen en forma de agujas [figura 10-21(b)]. Las plaquetas de silicio frágiles concentran esfuerzos, reduciendo la ductilidad y la tenacidad.

La microestructura del eutéctico en las aleaciones aluminio-silicio se altera por modificación. La **modificación** hace que crezca la fase de silicio en forma de barras delgadas interconectadas, entre las dendritas del aluminio [figura 10-21(c)], mejorando a la vez la resistencia a la tensión y la elongación. En dos dimensiones, el silicio modificado parece estar compuesto de pequeñas partículas redondeadas. Las aleaciones enfriadas rápidamente, como las utilizadas en el proceso de inyección a presión en molde metálico, se modifican naturalmente durante la solidificación. Sin embargo, a menores velocidades de enfriamiento, debe agregarse 0.02% de Na o 0.01% de Sr para producir la modificación.

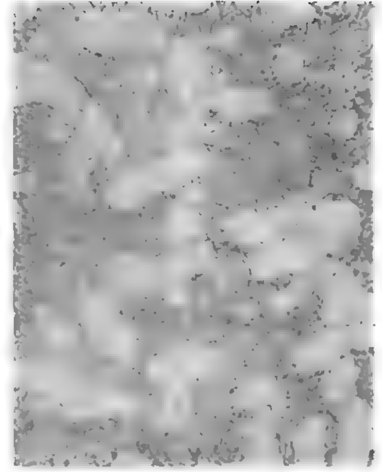
También es importante la forma de la fase primaria. A menudo la fase primaria crece en forma dendrítica; al producir el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios de la fase



(a)



(b)



(c)

FIGURA 10-21 Microestructuras eutécticas típicas: (a) granos eutécticos en la aleación eutéctica plomo-estaño (×300), (b) placas de silicio en forma de aguja en el eutéctico aluminio-silicio (×100) y (c) barra redondeada de silicio en el eutéctico de aluminio-silicio modificado (×100).

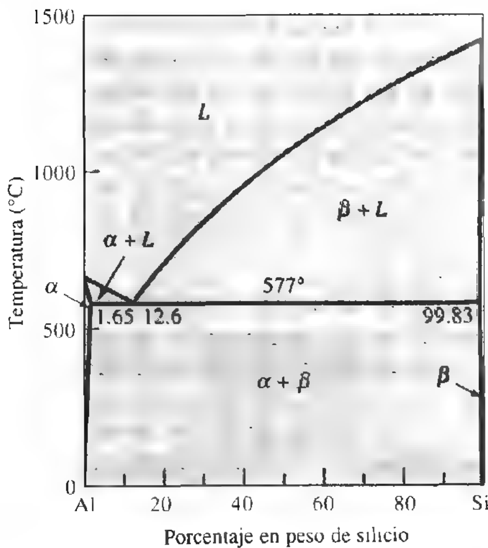
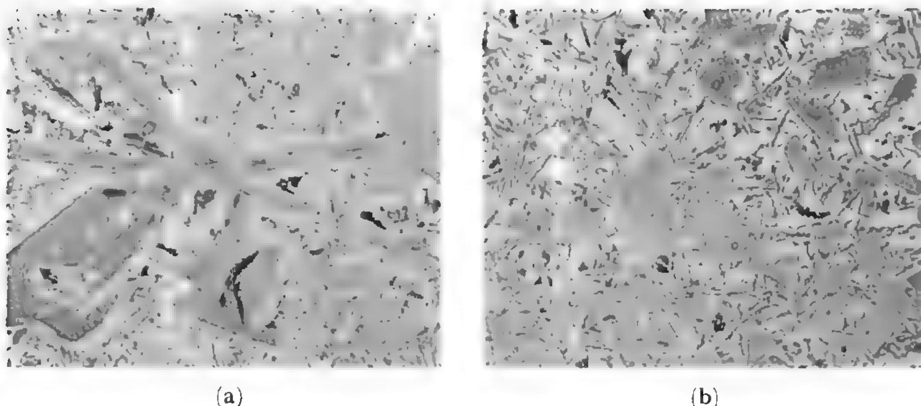


FIGURA 10-22 Diagrama de fase aluminio-silicio.

primaria se pueden mejorar las propiedades de la aleación. Sin embargo, en las aleaciones hipereutécticas de aluminio-silicio, la fase primaria es la fase β que puede aparecer como placas gruesas [figura 10-23(a)]. Como la fase β es dura, las aleaciones hipereutécticas son resistentes al desgaste y se utilizan para producir componentes para motores de automóvil. Sin embargo, la fase β en placas gruesas provoca un maquinado difícil y segregación por gravedad (β primaria flota hacia la superficie de la pieza durante la solidificación). La adición de 0.05% de P ayuda a la nucleación del silicio primario, refina su tamaño y minimiza sus efectos negativos [figura 10-23(b)]



(a) (b)

FIGURA 10-23 Efecto del fósforo en la microestructura de las aleaciones hipereutécticas aluminio-silicio: (a) silicio primario grueso y (b) silicio primario fino, refinado por la adición de fósforo (×75). (*De Metals Handbook, Vol. 7, 8a. Ed., American Society for Metals, 1972.*)

EJEMPLO 10-8 Diseño de materiales para una soldadura por frotado

Una forma de reparar las abolladuras de un metal es depositando un material parte líquido y parte sólido dentro del golpe y permitiendo que este material de aporte se solidifique. Para esta aplicación, el material de aporte deberá tener las especificaciones siguientes: (1) la temperatura de fusión por debajo de 230°C, (2) una resistencia a la tensión mayor de 6000 psi, (3) tener de 60 al 70 por ciento de líquido durante su aplicación y (4) el menor costo posible. Diseñe una aleación y un procedimiento de reparación que cumpla con estas especificaciones.

SOLUCIÓN

Analice si alguna de las aleaciones Pb-Sn satisface estas condiciones. En primer lugar, la aleación debe contener más de 40% Sn para que tenga una temperatura de fusión por debajo de 230°C (figura 10-8). Esta baja temperatura facilitará la aplicación del material a la persona que hará las reparaciones.

En segundo término, la figura 10-20 indica que el contenido de estaño debe ser de entre 23 y 80% para conseguir la resistencia a la tensión de 6000 psi requerida. En combinación con el primer requisito, cualquier aleación que contenga entre 40 y 80% de Sn será satisfactoria.

En tercer lugar, el costo del estaño es de aproximadamente $3.50/lb, en tanto que la del plomo es de $0.35/lb. Por lo que una aleación Pb-40% Sn será la elección más económica.

Finalmente, el material de aporte debe estar a la temperatura correcta para que sea de 60 a 70% líquido. Como muestran los cálculos que siguen, la temperatura deberá estar entre 200°C y 210°C.

$$\%L_{200} = \frac{40 - 18}{55 - 18} \times 100 = 60\% \qquad \%L_{210} = \frac{40 - 17}{50 - 17} \times 100 = 70\%$$

Se recomienda utilizar una aleación Pb-40% Sn aplicada a 205°C, temperatura a la cual la aleación tendrá 35% de a primaria y 65% de líquido.

■

EJEMPLO 10-9 Diseño de un componente resistente al desgaste

Diseñe un componente cilíndrico ligero, que en su pared interna tenga excelente resistencia al desgaste, y al mismo tiempo tenga una razonable ductilidad y tenacidad. Este producto puede ser utilizado como camisa de cilindro en un motor de automóvil.

SOLUCIÓN

Muchos componentes resistentes al desgaste se producen a partir de aceros, que tienen una densidad relativamente alta, pero las aleaciones hipereutécticas Al-Si que contienen β primaria, pueden dar la resistencia al desgaste que se desea, con la tercera parte del peso del acero.

Dado que el componente tiene forma cilíndrica, la colada centrífuga (figura 10-24) puede resultar el único método para producirlo. En la colada centrífuga, se vacía el metal líquido en un molde giratorio y la fuerza centrífuga produce una forma hueca. Además, el material de densidad más alta que el líquido es enviado hacia la pared externa de la fundición, en tanto que el material con densidad menor que la del líquido emigrará hacia la pared interna.

Cuando se cuela de manera centrífuga una aleación hipereutéctica Al-Si, la fase β primaria se nuclea y crece. La densidad de β 2.33 g/cm^3, de acuerdo con el apéndice A, en comparación con la densidad de 2.7 g/cm^3 del aluminio. Conforme se precipita la fase β primaria del líquido se dirige a la superficie interna. El resultado es una pieza compuesta de un microconstituyente eutéctico (con una ductilidad razonable) en la pared externa y de composición hipereutéctica, con grandes cantidades de β primaria, en su pared interna.

Una aleación típica, utilizada para producir componentes de aluminio para motores es Al-17% Si. De la figura 10-22 la cantidad total de β primaria que se puede formar se calcula a 578°C, justo por encima de su temperatura eutéctica:

$$\% \text{ Primario } \beta = \frac{17 - 12.6}{99.83 - 12.6} \times 100 = 5.0\%$$

Aunque se espera que se forme solamente 5% de β primaria, la acción centrífuga puede duplicar o triplicar la cantidad de β en la pared interna de la fundición.

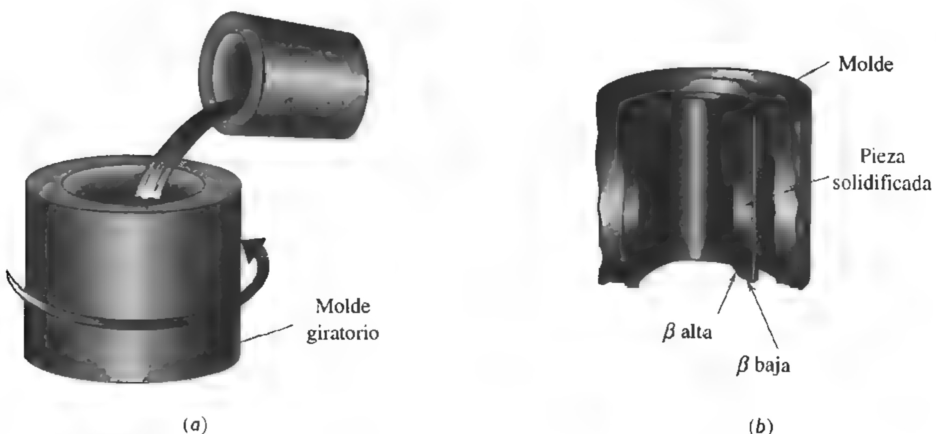


FIGURA 10-24 Colada centrífuga de una aleación hipereutéctica Al-Si: (a) se vacía la aleación líquida en el molde giratorio, y (b) la aleación solidificada es hipereutéctica en su diámetro interno y eutéctica en el externo (para el ejemplo 10-9).

10-7 Eutécticos y el procesamiento de los materiales

Los procesos de manufactura aprovechan las bajas temperaturas de fusión asociadas con la reacción eutéctica. Las aleaciones Pb-Sn son la base de una serie de aleaciones utilizadas para producir materiales de aporte para la soldadura. Por ejemplo, si se desea unir tubería de cobre, se pueden unir segmentos individuales introduciendo la aleación eutéctica Pb-Sn en la unión (figura 10-25). El cobre se funde justo por encima de la temperatura eutéctica. El cobre se funde a la aleación Pb-Sn, la cual a continuación es atraída al espacio angosto por acción capilar. Cuando ésta se enfría y solidifica, el cobre se ha unido.

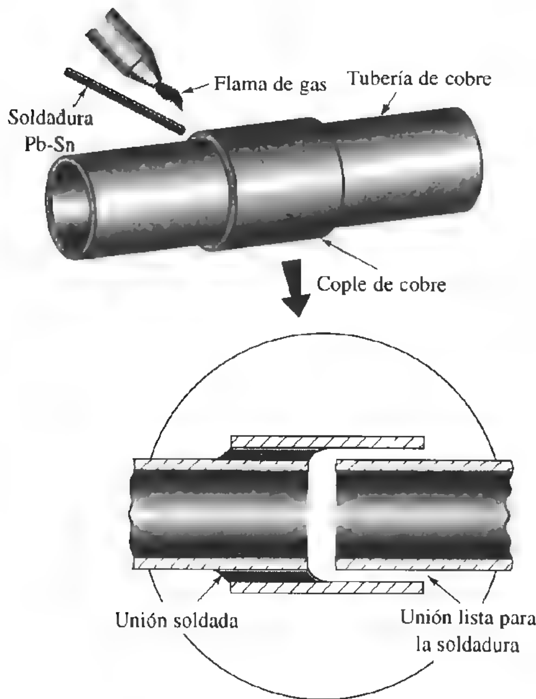


FIGURA 10-25 A menudo se utiliza una aleación eutéctica Pb-Sn en la soldadura para unir componentes. Una fuente de calor, como la flama de un gas, calienta los componentes y el material de aporte; éste es atraído dentro de la junta por acción capilar y se solidifica.

Muchas aleaciones de fundición también se basan en aleaciones eutécticas. El líquido se puede fundir y vaciar en un molde a bajas temperaturas, reduciendo costos de energía involucrados en el proceso, minimizando defectos de la fundición como porosidad gaseosa e impidiendo reacciones entre el metal líquido y el molde. El hierro fundido y la mayor parte de las aleaciones de aluminio son aleaciones eutécticas.

El eutéctico ayuda en la manufactura de vidrio cerámico. Muchos vidrios comunes están basados en el SiO_2, que se funde a 1710°C. Al añadir Na_2O al SiO_2, se produce una reacción eutéctica, con una temperatura eutéctica de aproximadamente 790°C. El vidrio SiO_2-Na_2O puede ser producido a baja temperatura baja.

Se puede utilizar la reacción eutéctica para acelerar la unión por difusión o para incrementar la velocidad de sinterización de polvos compactados tanto para sistemas metálicos como cerámicos. En ambos casos, se produce un líquido para unir materiales distintos o partículas de polvo, aun cuando la temperatura a la cual se efectúa el proceso queda por debajo de la temperatura de fusión de los constituyentes implicados.

Sin embargo, en ciertos casos el eutéctico no es deseable. Dado que es lo último que se solidifica, rodea las fases primarias. Los eutécticos que son frágiles debilitan la aleación que sea,

incluso si en la estructura sólo está presente un pequeño porcentaje del microconstituyente eutéctico. La deformación de esta aleación puede causar falla a través del eutéctico frágil.

Como otro ejemplo, la alúminia (Al_2O_3), tiene un punto de fusión alto (2020°C) lo cual la hace atractiva como refractario para contener acero líquido. La temperatura de fusión del CaO es incluso más alta (2570°C). Sin embargo, si se coloca un ladrillo refractario de Al_2O_3 en contacto con uno de CaO, se produce una serie de eutécticos, resultando un líquido con una temperatura de fusión por debajo de la temperatura normal de fabricación de los aceros. Por lo tanto, el refractario que contiene el acero líquido puede fallar.

10-8 Solidificación fuera del equilibrio en el sistema eutéctico

Supongamos que se tiene una aleación, Pb-15% Sn, que ordinariamente solidifica como una solución sólida. El último líquido se solidifica cerca de los 230°C, arriba del eutéctico. Sin embargo, si la aleación se enfría demasiado rápido se produce una curva de *solidus* fuera de equilibrio (figura 10-26). La fase α primaria sigue creciendo hasta justo por debajo de 183°C, el líquido restante fuera de equilibrio, contiene 61.9% Sn. Este líquido entonces se transforma en el microconstituyente eutéctico, rodeando la fase α primaria. Para las condiciones que se muestran en la figura 10-26, la cantidad de eutéctico fuera de equilibrio es:

$$\% \text{ de eutéctico} = \frac{15 - 10}{61.9 - 10} \times 100 = 9.6\%$$

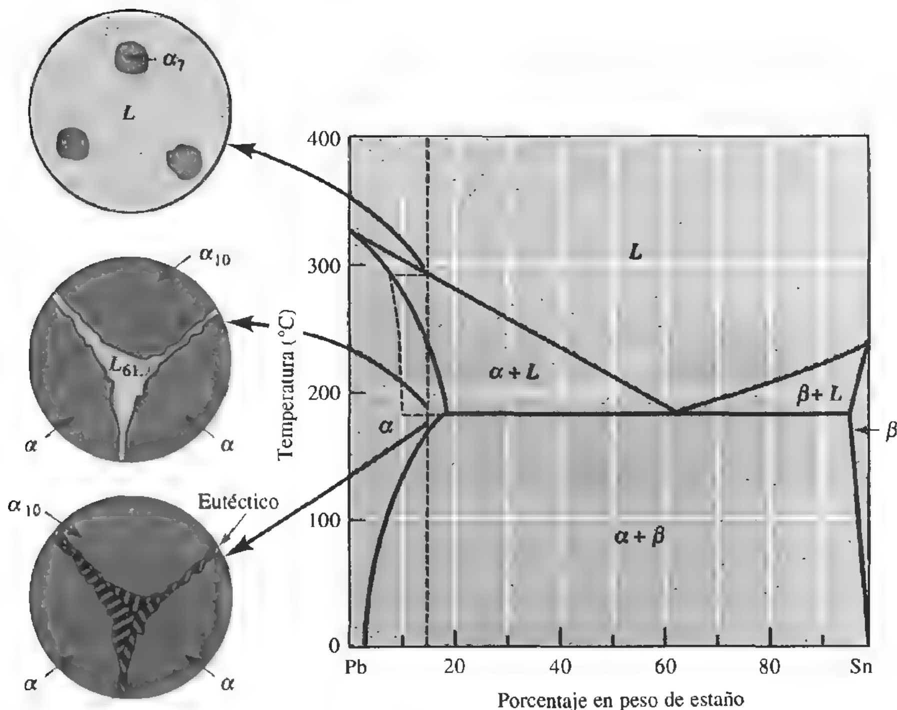


FIGURA 10-26 Solidificación y microestructura de una aleación Pb-15% Sn fuera del equilibrio. Debido a la rápida solidificación se puede formar un microconstituyente eutéctico fuera de equilibrio.

Al tratar térmicamente una aleación como ésta, Pb-15% Sn, se debe mantener la temperatura máxima por debajo de la temperatura eutéctica de 183°C para evitar la fusión parcial y la consecuente ruptura en caliente.

10-9 Diagramas de fases ternarios

Muchos sistemas de aleaciones se basan en tres o incluso más elementos. Cuando están presentes tres elementos, se tiene una aleación **ternaria**. Para describir los cambios en la estructura con la temperatura, se debe trazar un diagrama de fases tridimensional. La figura 10-27 muestra un **diagrama de fases** ternario hipotético, formado por los elementos *A*, *B* y *C*. Note que en las dos caras visibles del diagrama están dos eutécticos binarios y un tercer eutéctico binario entre los elementos *B* y *C* está oculto en la parte trasera de la gráfica.

Es difícil utilizar un diagrama ternario tridimensional; sin embargo, se puede presentar la información del diagrama en dos dimensiones, mediante cualquiera de los métodos existentes, incluyendo la gráfica de *liquidus* y la gráfica isotérmica.

Gráfica de *liquidus* En la figura 10-27 se observa que la temperatura a la cual se inicia la solidificación está sombreada. Se podrían transferir estas temperaturas para cada una de las composiciones a un diagrama triangular, como en la figura 10-28, y trazar las temperaturas de *liquidus* como contornos isotérmicos. Esta presentación es útil para predecir la temperatura de solidificación del material. La gráfica de *liquidus* también da la identidad de la fase primaria, que se forma durante la solidificación para cualquier composición dada.

Gráfica isotérmica La gráfica isotérmica muestra las fases presentes en el material a una temperatura en particular. Resulta útil para predecir las fases, sus cantidades y composiciones a dicha temperatura. La figura 10-29 muestra una gráfica isotérmica de la figura 10-27 a temperatura ambiente.

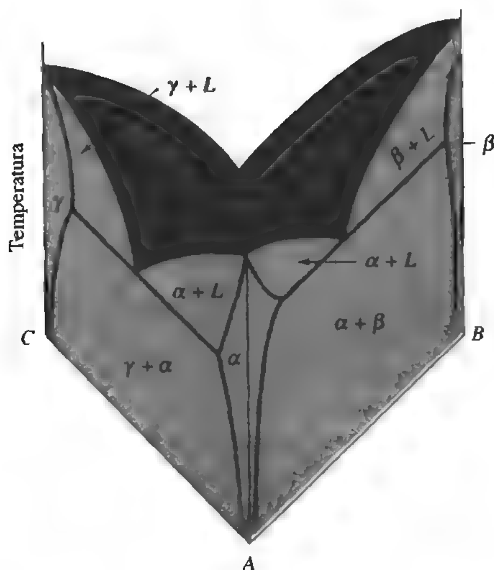


FIGURA 10-27 Diagrama de fases ternario hipotético. En cada una de las tres caras están presentes diagramas de fases binarios.

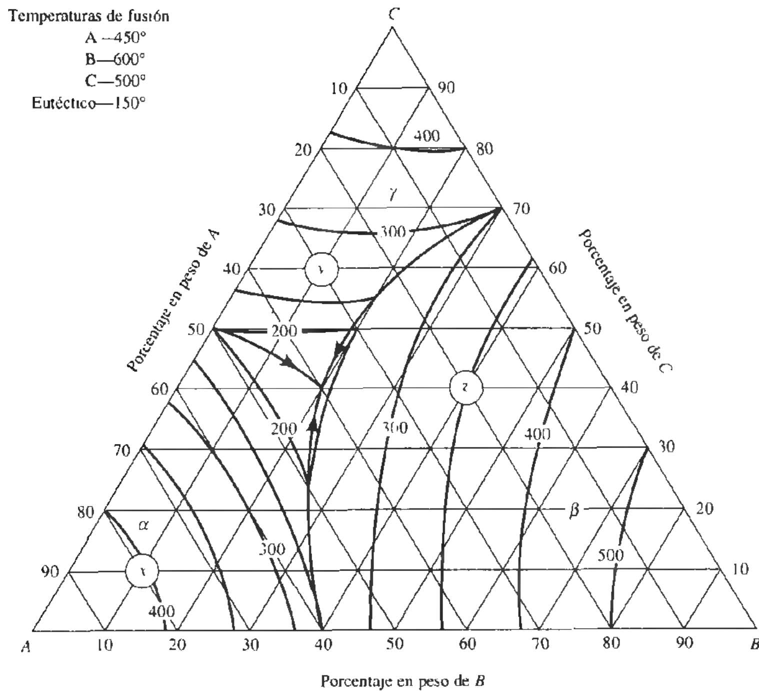


FIGURA 10-28 Gráfica de *liquidus* para un diagrama de fases ternario hipotético.

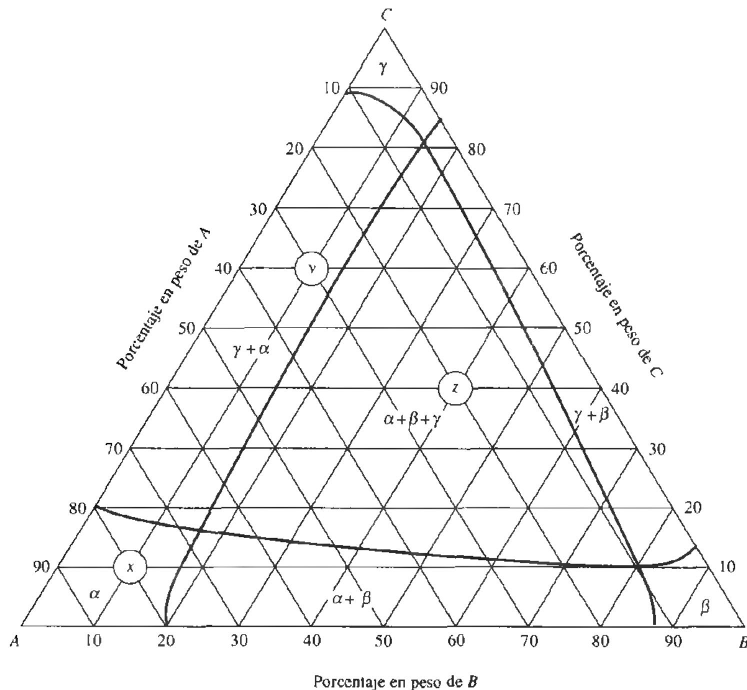


FIGURA 10-29 Gráfica isotérmica a temperatura ambiente para un diagrama de fases ternario hipotético

EJEMPLO 10-10

Utilizando las gráficas ternarias de las figuras 10-28 y 10-29, determine la temperatura de *liquidus*, la fase primaria que se forma durante la solidificación y las fases a temperatura ambiente de los materiales siguientes:

A-10% *B*-10% *C* *A*-10% *B*-60% *C* *A*-40% *B*-40% *C*

SOLUCIÓN

La composición *A*-10%*B*-10%*C* se localiza en el punto *x* de las figuras; de la isoterma en esa región, la temperatura de *liquidus* es de 400°C. La fase primaria, como se indica en el diagrama, es α. Toda la estructura final es α (figura 10-29).

La composición *A*-10%*B*-60%*C* está localizada en el punto *y*; interpolando las isotermas de esta región, la temperatura de *liquidus* es de aproximadamente 270°C. La fase primaria que se forma en esta sección del diagrama es γ y las fases a la temperatura ambiente son α y γ

La composición *A*-40%*B*-40%*C* se localiza en el punto *z*; la temperatura de *liquidus* en este punto es de 350°C y el punto está en la región primaria de β. Las fases a la temperatura ambiente son α, β y γ.

RESUMEN

Al producir un material que contiene dos o más fases se obtiene el endurecimiento por dispersión. En los metales, los límites entre fases impiden el movimiento de las dislocaciones, mejorando la resistencia. La introducción de varias fases puede proporcionar otros beneficios, incluyendo mejor tenacidad a la fractura en los materiales cerámicos y en los polímeros.

- Para un endurecimiento por dispersión óptimo, particularmente en los metales, deberá formarse un gran número de partículas pequeñas, duras y discontinuas precipitadas en una matriz blanda o dúctil para proporcionar obstáculos más eficaces a las dislocaciones. Las partículas precipitadas redondeadas minimizan las concentraciones de esfuerzo y las propiedades finales de la aleación pueden ser controladas mediante las cantidades relativas de precipitado y de matriz.
- Los compuestos intermetálicos, que normalmente son resistentes pero frágiles, se introducen frecuentemente como precipitado. Las estructuras con matriz con base en compuestos intermetálicos se han introducido para aprovechar sus propiedades a altas temperaturas.
- Los diagramas de fases de materiales que contienen varias fases normalmente incluyen una o más reacciones trifásicas:

  · La reacción eutéctica permite que se solidifique el líquido como una mezcla íntima de dos sólidos. Mediante el control del proceso de solidificación, se puede conseguir una amplia gama de propiedades. Algunos de los factores que pueden ser controlados son el tamaño de grano o el espaciamiento de brazos dendríticos secundarios de los microconstituyentes primarios; y del microconstituyente eutéctico, su tamaño de granos, su espaciamiento interlaminar, y su microestructura o forma de las fases, además de la cantidad que se formó de éste.

  · La reacción eutectoide hace que un sólido se transforme en una mezcla de otros dos sólidos. Como se verá en el capítulo siguiente, los tratamientos térmicos para controlar la reacción eutectoide proporcionan una base excelente para el endurecimiento por dispersión.

  · En las reacciones peritéctica y peritectoide se tienen dos fases que al enfriarse se transforman en una sola. No ocurre endurecimiento por dispersión y a menudo aparecen severos problemas de segregación.

  · La reacción monotéctica produce una mezcla de sólido y líquido. Aunque esta reacción no consigue endurecimiento por dispersión, sí proporciona otros beneficios, como una buena maquinabilidad en ciertas aleaciones.

GLOSARIO

Aleaciones hipereutécticas Clases de aleaciones que contienen más elemento aleante que la aleación eutéctica, y con algo de microconstituyente eutéctico.

Aleaciones hipoeutécticas Clases de aleaciones que contienen menos elemento aleante que la aleación eutéctica y con algo de microconstituyente eutéctico.

Aleación ternaria Tipo de aleación formada al combinar tres elementos o componentes.

Compuesto intermetálico Clase de compuesto formado por dos o más metales que tiene composición, estructura y propiedades únicas.

Compuesto intermetálico estequiométrico Fase formada por la combinación de dos constituyentes en un compuesto, con una estructura y propiedades distintas a cualquiera de ellos. El compuesto intermetálico estequiométrico tiene una proporción fija de constituyentes. También se conoce como una solución sólida intermedia.

Compuesto intermetálico no estequiométrico Fase formada por la combinación de dos constituyentes en un compuesto con estructura y propiedades distintas de cualquiera de ellos. El compuesto no estequiométrico tiene una proporción variable de constituyentes.

Diagrama de fase ternario Tipo del diagrama de fases, formado entre tres componentes, el cual muestra las fases presentes y sus composiciones a diversas temperaturas. Este diagrama requiere de una gráfica tridimensional.

Endurecimiento por dispersión Incremento de la resistencia de un material al mezclar más de una fase. Mediante el control apropiado del tamaño, forma, cantidad y propiedades individuales de las fases, se puede obtener una excelente combinación de propiedades.

Eutéctico Reacción de tres fases mediante la cual una fase líquida se solidifica para producir dos fases sólidas.

Eutectoide Reacción de tres fases, en la cual una fase sólida se transforma en dos fases sólidas distintas.

Espaciamiento interlaminar Distancia entre el centro de una laminilla o placa de una fase y el centro de la laminilla o placa adyacente de la misma fase.

Estructura cristalina ordenada Soluciones sólidas en las cuales los distintos átomos ocupan sitios específicos en la red, en vez de sitios aleatorios.

Gráfica de *liquidus* Trazo en dos dimensiones, que muestra la temperatura a la cual un sistema de aleación de tres componentes empieza a solidificarse durante el enfriamiento.

Gráfica isotérmica Sección horizontal a través de un diagrama de fases ternario, que muestra las fases presentes a una temperatura en particular.

Hiper Prefijo que indica que la composición de una aleación es mayor que la composición a la cual ocurre una reacción de tres fases.

Hipo Prefijo que indica que la composición de una aleación es menor que la composición a la cual ocurre la reacción de tres fases.

Laminilla Placa delgada de una fase, que se forma durante ciertas reacciones de tres fases, como la eutéctica y eutectoide.

Microconstituyente primario Microconstituyente que se forma antes del inicio de una reacción de tres fases.

Matriz Por lo general, fase sólida continua en una microestructura compleja. Dentro de la matriz se pueden formar precipitados sólidos.

Microconstituyente Fase o mezcla de fases en una aleación con una apariencia distinta. Frecuentemente, se describe la microestructura en función de los microconstituyentes en vez de las fases reales.

Microconstituyente eutéctico Mezcla característica de dos fases, formadas como resultado de una reacción eutéctica.

Modificación Adición de elementos de aleación, como el sodio o el estroncio, que cambian la microestructura del microconstituyente eutéctico en aleaciones aluminio-silicio.

Monotéctico Reacción de tres fases en la cual un líquido, al enfriarse, se transforma en un sólido y en un segundo líquido.

Peritéctico Reacción de tres fases en la cual se combinan ùn sólido y un líquido para producir un segundo sólido al enfriarse.

Peritectoide Reacción de tres fases en la cual se combinan dos sólidos para formar un tercer o al enfriarse.

Precipitado Fase sólida que se forma de la fase matriz original cuando se excede el límite de solubilidad. En la mayoría de los casos, se trata de controlar la formación del precipitado para producir el endurecimiento por dispersión óptimo.

Solución sólida intermedia Compuesto intermetálico no estequiométrico que tiene un rango de composiciones.

Solvus Línea de solubilidad que separa una región que tiene una fase sólida de una región que tiene dos fases sólidas en el diagrama de fases.

Zona de miscibilidad Región en un diagrama de fases en la cual dos fases, que tienen esencialmente la misma estructura, no se mezclan o no tienen solubilidad una en la otra.

PROBLEMAS

10-1 En la figura 10-30 se muestra un diagrama de fases hipotético.

(a) ¿Están presentes compuestos intermetálicos? De ser así, identifíquelos y determine si se trata de compuestos estequiométricos o no estequiométricos.

(b) Identifique las soluciones sólidas presentes en el sistema. ¿Es alguno de los materiales *A* o *B* alotrópico? Explique.

(c) Identifique las reacciones trifásicas escribiendo la temperatura, la reacción en forma de ecuación, la composición de cada fase dentro de la reacción y el nombre de la misma.

10-2 El diagrama de fase Cu-Zn aparece en la figura 13-10.

(a) ¿Están presentes compuestos intermetálicos? De ser así, identifíquelos y determine si se trata de compuestos estequiométricos o no estequiométricos.

(b) Identifique las soluciones sólidas presentes en el sistema.

(c) Identifique las reacciones de tres fases escribiendo la temperatura, la reacción en forma de ecuación y el nombre de la reacción.

10-3 En la figura 11-5 se muestra una porción del diagrama de fase Al-Cu.

(a) Determine la fórmula para el compuesto θ.

(b) Identifique la reacción de tres fases anotando la temperatura, la reacción en forma de ecuación, la composición de cada fase dentro de la reacción y el nombre de la misma.

10-4 El diagrama de fase Al-Li aparece en la figura 13-6.

(a) ¿Están presentes compuestos intermetálicos? De ser así, identifíquelos y determine si se trata de compuestos estequiométricos o no estequiométricos. Determine la fórmula de cada compuesto.

(b) Identifique las reacciones de tres fases anotando la temperatura, la reacción en forma de ecuación, la composición de cada fase dentro de la reacción y el nombre de la misma.

10-5 Se encuentra un compuesto intermetálico para 38% en peso de Sn en el diagrama de fase Cu-Sn. Determine la fórmula del compuesto.

10-6 Se encuentra un compuesto intermetálico para 10% peso Si en el diagrama de fase Cu-Si. Determine la fórmula para el compuesto.

10-7 Utilizando la regla de fases, prediga y explique cuántas fases sólidas se formarán en una reacción eu-

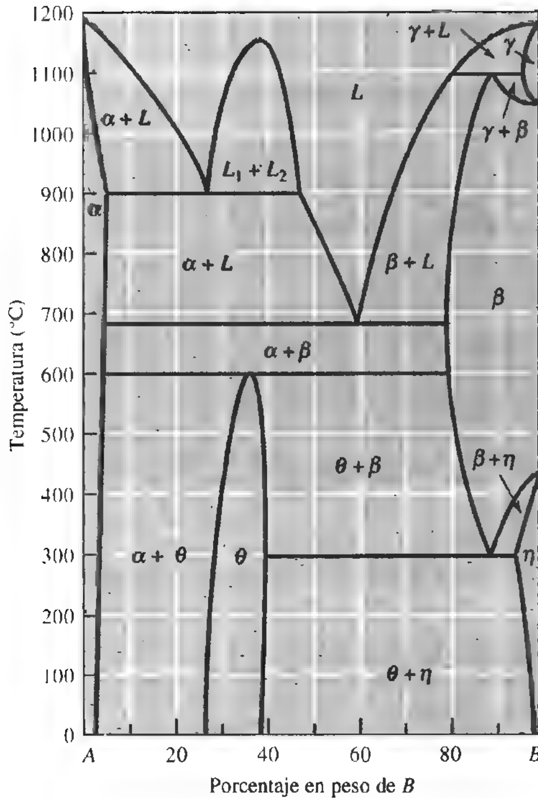


FIGURA 10-30 Diagrama de fases hipotético (para el problema 10-1).

téctica en un diagrama de fases ternario (de tres componentes), suponiendo que la presión está fija.

10-8 Considere una aleación Pb-15% Sn. Durante la solidificación, determine
(a) la composición del primer sólido que se forma,
(b) la temperatura de *liquidus*, la temperatura de *solidus*, la temperatura de solvus y el rango de solidificación de la aleación,
(c) cantidades y composiciones de cada fase a 260°C,
(d) cantidades y composición de cada fase a 183°C, y
(e) cantidades y composición de cada fase a 25°C.

10-9 Considere una aleación Al-12% Mg (figura 13-3). Durante la solidificación, determine
(a) la composición del primer sólido que se forma,
(b) la temperatura de *liquidus*, la temperatura de *solidus*, la temperatura de solvus y el rango de solidificación de la aleación,
(c) cantidades y composiciones de cada fase a 525°C,
(d) cantidades y composiciones de cada fase a 450°C, y
(e) cantidades y composiciones de cada fase a 25°C.

10-10 Considere una aleación Pb-35% Sn. Determine
(a) si la aleación es hipoeutéctica o hipereutéctica,
(b) la composición del primer sólido que se forma durante la solidificación,
(c) cantidades y composiciones de cada fase a 184°C,
(d) cantidades y composiciones de cada fase a 182°C,
(e) cantidades y composiciones de cada microconstituyente a 182°C, y
(f) cantidades y composiciones de cada fase a 25°C.

10-11 Considere una aleación Pb-70% Sn. Determine
(a) si la aleación es hipoeutéctica o hipereutéctica,
(b) la composición del primer sólido que se forma durante la solidificación,
(c) cantidades y composiciones de cada fase a 184°C,
(d) cantidades y composiciones de cada fase a 182°C,
(e) cantidades y composiciones de cada microconstituyente a 182°C, y
(f) cantidades y composiciones de cada fase a 25°C.

10-12 Calcule los porcentajes totales de β y del microconstituyente eutéctico a temperatura ambiente para las siguientes aleaciones plomo-estaño: 10% de Sn, 20% de Sn, 50% de Sn, 60% de Sn, 80% de Sn, y 95% de Sn. Utilizando la figura 10-20, grafique la resistencia de las aleaciones en función del porcentaje de β y de eutéctico; explique sus gráficas.

10-13 Considere una aleación Al-4% Si. Determine
(a) si la aleación es hipoeutéctica o hipereutéctica,
(b) la composición del primer sólido que se forma durante la solidificación,
(c) cantidades y composiciones de cada fase a 578°C,
(d) cantidades y composiciones de cada fase a 576°C,
(e) cantidades y composiciones de cada microconstituyente a 576°C, y
(f) cantidades y composiciones de cada fase a 25°C.

10-14 Considere una aleación Al-25% Si. Determine
(a) si la aleación es hipoeutéctica o hipereutéctica,
(b) la composición del primer sólido que se forma durante la solidificación,
(c) cantidades y composiciones de cada fase a 578°C,
(d) cantidades y composiciones de cada fase a 576°C,
(e) cantidades y composiciones de cada microconstituyente a 576°C, y
(f) cantidades y composiciones de cada fase a 25°C.

10-15 Una aleación Pb-Sn contiene 45% de α y 55% de β a 100°C. Determine la composición de la aleación. ¿Es la aleación hipoeutéctica o hipereutéctica?

10-16 Una aleación Al-Si contiene 85% de α y 15% de β a 500°C. Determine la composición de la aleación. ¿Es la aleación hipoeutéctica o hipereutéctica?

10-17 Una aleación Pb-Sn contiene 23% de α primario y 77% de microconstituyente eutéctico. Determine la composición de la aleación.

10-18 Una aleación Al-Si contiene 15% de β primario y 85% de microconstituyente eutéctico. Determine la composición de la aleación.

10-19 Determine la máxima solubilidad para los casos siguientes:
(a) litio en aluminio (figura 13-16)
(b) aluminio en magnesio (figura 13-8)
(c) cobre en zinc (figura 13-10)
(d) carbono en hierro γ (figura 11-13)

10-20 Determine la máxima solubilidad para los casos siguientes:
(a) magnesio en aluminio (figura 13-3)
(b) zinc en cobre (figura 13-10)
(c) berilio en cobre (figura 13-10)
(d) Al_2O_3 en MgO (figura 14-9)

10-21 La observación de la microestructura de una aleación Al-Li muestra que existe 28% de eutéctico y 72% de β primaria (figura 13-6).
(a) Determine la composición de la aleación y si se trata de una aleación hipoeutéctica o hipereutéctica.
(b) ¿Cuánta α y β hay en el microconstituyente eutéctico?

10-22 Escriba la reacción eutéctica que ocurre incluyendo la composición de las tres fases en equilibrio, y calcule las cantidades de α y de β en el microconstituyente eutéctico del sistema Mg-Al (figura 13-8).

10-23 Calcule la cantidad total de α y β, así como la cantidad de cada microconstituyente en una aleación Pb-50% Sn a 182°C. ¿Qué fracción del total de α en la aleación está en el microconstituyente eutéctico?

10-24 La figura 10-31 muestra una curva de enfriamiento para una aleación Pb-Sn. Determine
(a) la temperatura de vaciado,
(b) el sobrecalentamiento,
(c) la temperatura de *liquidus*,
(d) la temperatura eutéctica,
(e) el rango de solidificación,
(f) el tiempo de solidificación local,
(g) el tiempo de solidificación total, y
(h) la composición de la aleación.

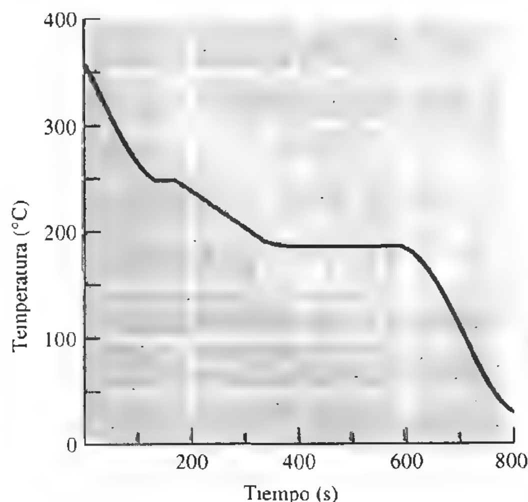


FIGURA 10-31 Curva de enfriamiento para una aleación Pb-Sn (para el problema 10-24).

10-25 La figura 10-32 muestra una curva de enfriamiento para una aleación Al-Si. Determine
(a) la temperatura de vaciado,
(b) el sobrecalentamiento,
(c) la temperatura de *liquidus*,
(d) la temperatura eutéctica,
(e) el rango de solidificación,
(f) el tiempo de solidificación local,
(g) el tiempo de solidificación total, y
(h) la composición de la aleación.

10-26 Dibuje las curvas de enfriamiento, incluyendo las temperaturas apropiadas, que se esperan para las aleaciones Al-Si siguientes:
(a) Al-4% Si
(b) Al-12.6% Si
(c) Al-25% Si
(d) Al-65% Si

10-27 Con base en las observaciones siguientes, construya un diagrama de fases. El elemento *A* se funde a 850°C y el elemento *B* se funde a 1200°C. El elemento *B* tiene una solubilidad máxima del 5% en el elemento *A*, y el elemento *A* tiene una solubilidad máxima del 15% en el elemento *B*. El número de grados de libertad de la regla de fases es cero cuando la temperatura es de 725°C y existe un 35% de *B* presente. A la temperatura ambiente, el 1% *B* es soluble en *A* y el 7% de *A* es soluble en *B*.

10-28 Se han obtenido curvas de enfriamiento para una serie de aleaciones Cu-Ag (figura 10-33). Utilice

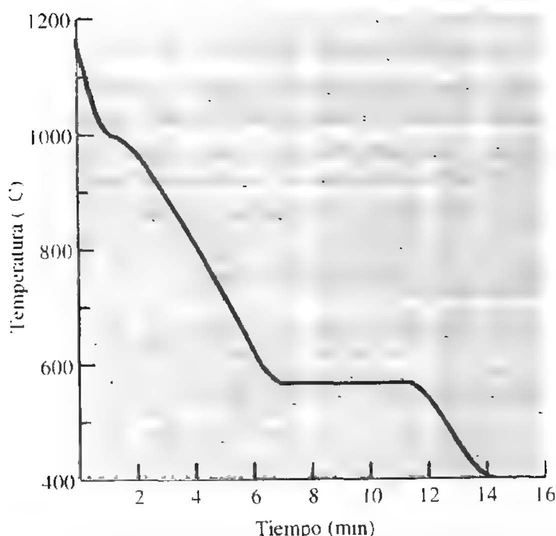


FIGURA 10-32 Curva de enfriamiento para una aleación Al-Si (para el problema 10-25).

estos datos para graficar el diagrama de fases Cu-Ag. La máxima *solubilidad* de Ag en Cu es 7.9%, y la máxima *solubilidad* de Cu en Ag es 8.8%. Las solubilidades a temperatura ambiente son aproximadamente iguales a cero.

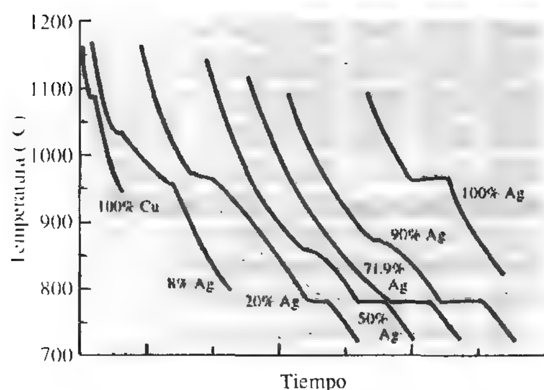


FIGURA 10-33 Curvas de enfriamiento para una serie de aleaciones Cu-Ag (para el problema 10-28).

10-29 El diagrama fase SiO-Al_2O_3 se presenta en la figura 14-38. Se requiere que un refractario contenga metal fundido a 1900°C.

(a) ¿Podría ser el Al_2O_3 puro un buen candidato? Explique.

(b) ¿Sería un buen candidato el Al_2O_3 contaminado con 1% de SiO_2? Explique.

10-30 Considere el diagrama de fase ternario que se muestra en las figuras 10-28 y 10-29. Determine la temperatura de *liquidus*, el primer sólido que se forma y las fases presentes a temperatura ambiente para las composiciones siguientes:

(a) *A* - 30% *B*-20% *C*
(b) *A* - 10% *B*-25% *C*
(c) *A* - 60% *B*-10% *C*

10-31 Considere el diagrama de fase ternario que se muestra en las figuras 10-28 y 10-29. Determine la temperatura de *liquidus*, el primer sólido que se forma y las fases presentes a temperatura ambiente para las composiciones siguientes:

(a) *A* - 5% *B*-80% *C*
(b) *A* - 50% *B*- 5% *C*
(c) *A* - 30% *B*-35% *C*

10-32 Considere la gráfica de *liquidus* de la figura 10-28.

(a) Para un 20% de *B* constante, dibuje una gráfica que muestre cómo la temperatura de *liquidus* cambia desde 80% *A*-20% *B*-0% *C* a 0% *A*-20% *B*-80% *C*.

(b) ¿Cuál sería la composición del eutéctico ternario en este sistema?

(c) Estime la temperatura a la cual ocurriría la reacción eutéctica ternaria.

10-33 De la gráfica de *liquidus* de la figura 10-28, obtenga una gráfica de temperatura de *liquidus* en función del porcentaje de *B* para una relación constante de materiales *A* y *C* (esto es, desde *B* puro hasta 50% *A*-50% *C* en la gráfica de *liquidus*). El material *B* se funde a 580°C.



Problemas de diseño

10-34 Diseñe un método de procesamiento que permita que una aleación Pb-15% Sn que ha solidificado bajo condiciones fuera de equilibrio pueda ser trabajada en caliente.

10-35 Diseñe un proceso de soldadura por difusión eutéctica para unir aluminio al silicio. Describa los cambios microestructurales en la interfase durante el proceso de soldadura.

10-36 Diseñe un proceso de solidificación direccional que nos dé un espaciamiento interlaminar de 0.00005 cm en una aleación eutéctica Pb-Sn. Pudiera ser necesario determinar la constante *c* de la ecuación 10-2.

10-37 Diseñe una aleación de aporte Al-Si así como un proceso que tenga éxito para soldar una aleación Al-Mn que tiene un *liquidus* de 659°C y un *solidus* de 656°C. La soldadura de aporte y la soldadura involucran introducir un metal de relleno líquido con una unión sin fundir los metales que se van a unir.

10-38 Una empresa desea producir componentes de aluminio ligeros con excelente dureza y resistencia al desgaste. Los componentes deben tener una buena combinación de resistencia, ductilidad e integridad interna. Diseñe un flujo de proceso desde el inicio de la fundición hasta el momento en que el metal líquido se introduce en la cavidad del molde.

CAPÍTULO 11

Endurecimiento por dispersión mediante transformación de fase y tratamiento térmico

11-1 Introducción

En este capítulo se seguirá analizando el endurecimiento por dispersión al presentar una variedad de procesos de transformación en estado sólido, incluyendo el endurecimiento por envejecimiento y la reacción eutectoide. También se examinará cómo las transformaciones de fases fuera de equilibrio, en particular la reacción martensítica, proporcionan endurecimiento. Cada una de estas técnicas de endurecimiento por dispersión requerirá de un tratamiento térmico.

Al analizar estos mecanismos de endurecimiento, se deben tener presentes las características que producen el más deseable endurecimiento por dispersión, según se vio en el capítulo 10. La matriz deberá ser relativamente blanda y dúctil, y el precipitado o segunda fase deberá ser resistente; el precipitado deberá ser redondo y discontinuo; las partículas de precipitado deberán ser pequeñas y numerosas y, en general, cuanto más precipitado se tenga, mayor resistencia tendrá la aleación. Igual que en el capítulo 10, el análisis se centrará en la influencia que tienen estas reacciones en la resistencia mecánica de los materiales, aunque estos tratamientos térmicos también influyan sobre otras propiedades.

11-2 Nucleación y crecimiento en las reacciones en estado sólido

A fin que se forme un precipitado a partir de una matriz sólida, deben ocurrir tanto nucleación como crecimiento. El intercambio total de energía libre requerida para la nucleación de un precipitado sólido esférico a partir de la matriz es

$$\Delta G = \tfrac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma + \tfrac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon \qquad (11\text{-}1)$$

Los dos primeros términos incluyen el cambio libre en energía volumétrica y el cambio en energía superficial, igual que en el caso de la solidificación (ecuación 8-1). Sin embargo, el tercer término toma en consideración la **energía de la deformación** ε que se activa cuando se forma el precipitado en una matriz sólida rígida. El precipitado no ocupa el mismo volumen que la matriz, por lo que es deformado; se requiere entonces de energía adicional para adecuar el precipitado en la matriz.

Nucleación Igual que en el caso de la solidificación, la nucleación ocurre más fácilmente sobre superficies ya presentes en la estructura, ya que esto minimiza el término asociado con la

energía superficial. Por tanto, el precipitado se nuclea con más facilidad en los bordes de grano y en otros defectos de la red.

Crecimiento El crecimiento del precipitado ocurre normalmente mediante difusión de largo alcance y redistribución de los átomos. Los átomos durante la difusión deben cambiar sus posiciones originales (quizás en puntos de la red en una solución sólida), después moverse hacia el núcleo a través del material que los rodea e incorporarse en la estructura del precipitado. En algunos casos, los átomos en difusión estarán tan fuertemente unidos dentro de una fase existente, que el proceso de desprendimiento limita la velocidad del crecimiento. En otros casos, la fijación de los átomos en difusión hacia el precipitado –quizás en razón de la deformación de la red– limita el crecimiento. Este resultado a veces lleva a la formación de precipitados que tienen una relación especial con la estructura de la matriz, minimizando la deformación. En la mayor parte de los casos, sin embargo, el factor que controla el proceso es la difusión.

Cinética La rapidez general de la transformación, es decir, la *cinética* del proceso de transformación dependerá tanto de la nucleación como del crecimiento. Si a una temperatura en particular hay más núcleos presentes, ocurrirá el crecimiento a partir de un número mayor de sitios, y la transformación de fase se terminará en un lapso más breve. A temperaturas mayores, el coeficiente de difusión es más alto, las velocidades de crecimiento más rápidas y, de nuevo, la transformación se terminará en un tiempo más corto, suponiendo un número igual de núcleos.

La velocidad de transformación está dada por la ecuación 11-2, con la fracción de la transformación f relacionada al tiempo t, mediante:

$$f = 1 - \exp(-ct^n), \qquad (11\text{-}2)$$

donde c y n son constantes para una temperatura particular. Esta **relación de Avrami**, que se muestra en la figura 11-1, produce una curva sigmoidea, es decir, en forma de S. Para que ocurra la nucleación se necesita un tiempo de incubación, t_0, durante el cual no ocurre transformación observable. Inicialmente, la transformación ocurre lentamente conforme se van formando los núcleos.

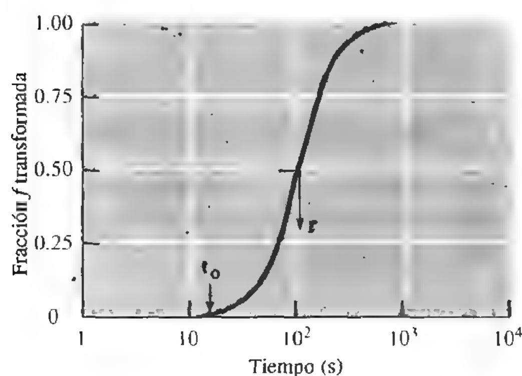


FIGURA 11-1 Curva sigmoidea que muestra la velocidad de transformación del hierro CCC a temperatura constante. El tiempo de incubación es t_0 y también se muestra el tiempo τ para la transformación del 50 por ciento.

La incubación es seguida por un crecimiento rápido al irse difundiendo los átomos al precipitado en crecimiento. Cerca del final de la transformación, la velocidad de nuevo disminuye, ya

que se ha agotado la fuente de átomos disponibles para la difusión. El periodo en el cual se ha realizado el 50 por ciento de la transformación, se denomina como τ; la velocidad de transformación a menudo está dada por el recíproco de τ:

$$\text{Velocidad} = 1/\tau \tag{11-3}$$

Efecto de la temperatura En muchas transformaciones de fase, el material se subenfría por debajo de la temperatura a la cual ocurre la transformación de fase bajo condiciones de equilibrio. Dado que tanto la nucleación como el crecimiento dependen de la temperatura, la velocidad de transformación dependerá del subenfriamiento. La velocidad de nucleación es lenta para subenfriamientos pequeños y se incrementa para subenfriamientos mayores (por lo menos hasta un cierto punto). Al mismo tiempo, la velocidad de crecimiento de la nueva fase se reduce conforme se incrementa el subenfriamiento debido a una difusión más lenta. La velocidad de crecimiento sigue una relación de Arrhenius:

$$\text{Velocidad de crecimiento} = A \exp\left(-Q/RT\right), \tag{11-4}$$

donde Q es la energía de activación para la reacción, R es la constante de los gases. T es la temperatura absoluta y A es una constante.

La figura 11-2 muestra curvas sigmoideas a distintas temperaturas para la recristalización del cobre; conforme se incrementa la temperatura, aumenta la velocidad de recristalización, ya que para este metal el crecimiento es el factor de mayor importancia.

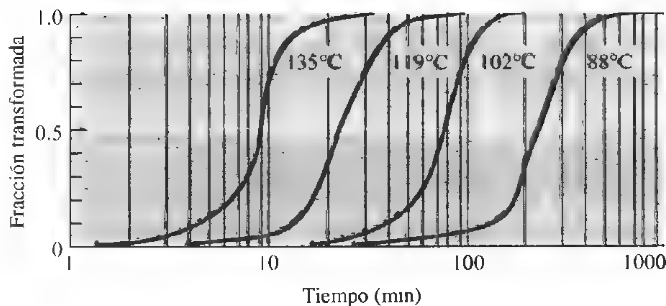


FIGURA 11-2 Efecto de la temperatura en la recristalización del cobre deformado en frío.

A cualquier temperatura en particular, la velocidad general de transformación es el producto de las velocidades de nucleación y de crecimiento. En la figura 11-3(a), se muestra el efecto combinado de las velocidades de nucleación y de crecimiento. Se puede observar una velocidad de transformación máxima a un subenfriamiento crítico. El tiempo requerido para la transformación está relacionado de manera inversa con la velocidad de transformación; la figura 11-3(b) describe el tiempo requerido para transformación. Esta curva en forma de C es común para muchas transformaciones en metales, cerámicos, vidrios y polímeros.

En algunos procesos, como en la recristalización de un material deformado en frío, encontramos que la velocidad de transformación se reduce continuamente conforme la temperatura decrece. En este caso, la nucleación ocurre con facilidad y predomina la difusión o el crecimiento.

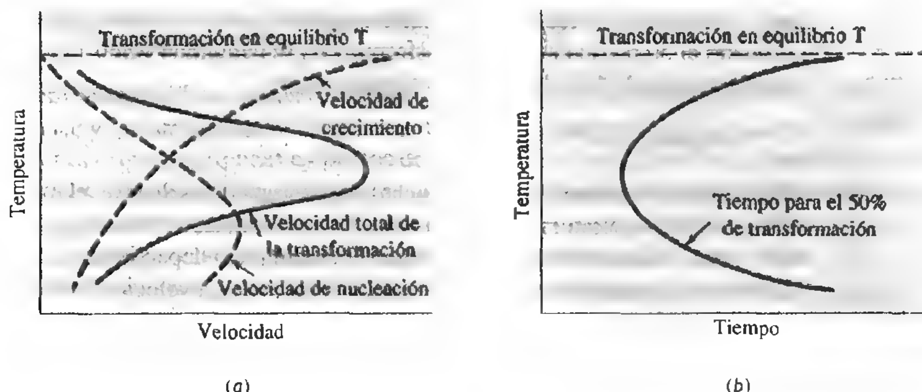


FIGURA 11-3 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de una transformación de fase la cual es el producto de la velocidad de crecimiento y de la velocidad de nucleación, y se tiene una velocidad máxima de nucleación a una temperatura crítica (a). En consecuencia, existe un tiempo mínimo requerido para la transformación, correspondiente al extremo en la curva con forma de

EJEMPLO 11-1

Determine la energía de activación para la recristalización del cobre a partir de las curvas sigmoideas de la figura 11-2.

SOLUCIÓN

La velocidad de transformación es el recíproco del tiempo τ requerido para que ocurra la mitad de la transformación. De la figura 11-2, los tiempos requeridos para que se produzca el 50 porciento de transformación a distintas temperaturas pueden calcularse:

T (°C)	T (K)	τ (min)	Velocidad (min^{-1})
135	408	9	0.111
119	392	22	0.045
102	375	80	0.0125
88	361	250	0.0040

La velocidad de transformación satisface una ecuación de Arrhenius, por lo que una gráfica de ln (velocidad) en función de $1/T$ (figura 11-4) nos permitirá calcular las constantes de la ecuación:

$$\text{pendiente} = \frac{-Q}{R} = \frac{\Delta \quad (\text{velocidad})}{\Delta \ln (1/T)} = \frac{(0.111) - \ln (0.004)}{1/408 - 1/361}$$

$$Q/R = 10{,}384$$

$$Q = 20{;}768 \text{ cal/mol}$$

$$0.111 = A \exp [-20{,}768/(1.987)(408)]$$

$$A = 0.111/7.49 \times 10^{-12} = 1.48 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{velocidad} = 1.48 \times 10^{10} \exp (-20{,}768/RT)$$

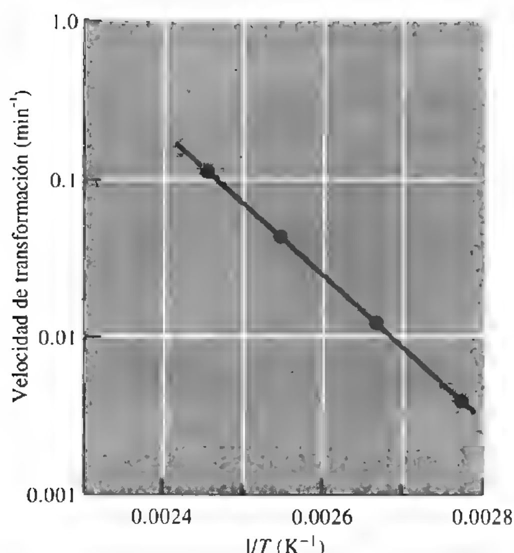


FIGURA 11-4 Gráfica de Arrhenius de la velocidad de transformación en función del recíproco de la temperatura para la cristalización del cobre (para el ejemplo 11-4).

En este ejemplo en particular, la velocidad a la cual ocurre la reacción *se incrementa* conforme aumenta la temperatura, indicando que la reacción pudiera estar dominada por un proceso de difusión.

■

11-3 Aleaciones endurecidas al exceder el límite de solubilidad

En el capítulo 10 se vio que las aleaciones de plomo y estaño que contienen aproximadamente del 2 al 19 por ciento de Sn pueden endurecerse por dispersión porque se ha excedido la solubilidad del estaño en el plomo.

Una situación similar ocurre en aleaciones aluminio-cobre. Por ejemplo, la aleación Al-4% Cu que se muestra en la figura 11-5 es totalmente α, es decir una solución sólida de aluminio, por encima de los 500°C. Al enfriarse por debajo de la temperatura de *solvus*, se precipita una segunda fase θ. Ésta, que es el compuesto duro intermetálico y frágil $CuAl_2$, proporciona endurecimiento por dispersión. En una aleación 4% Cu, sólo cerca del 7.5 por ciento de la estructura final es θ. Para satisfacer los requisitos de un buen endurecimiento por dispersión se debe controlar la precipitación de la segunda fase.

Estructura Widmanstatten La segunda fase puede crecer de modo que ciertos planos y direcciones sean paralelos a los planos y direcciones preferenciales en la matriz, creando una **estructura Widmanstatten** Este mecanismo de crecimiento minimiza las energías de deformación y superficiales permitiendo mayores velocidades de crecimiento. El crecimiento Widmanstatten produce una apariencia característica del precipitado. Cuando se produce en forma de aguja [figura 11-6(a)], el precipitado Widmanstatten puede promover la nucleación de grietas, reduciendo así la ductilidad del material. Sin embargo, algunas de estas estructuras hacen más difícil que las grietas, una vez formadas, se propaguen, consiguiéndose así buena tenacidad a la fractura. Algunas aleaciones de titanio y algunos materiales cerámicos obtienen su tenacidad de esta manera.

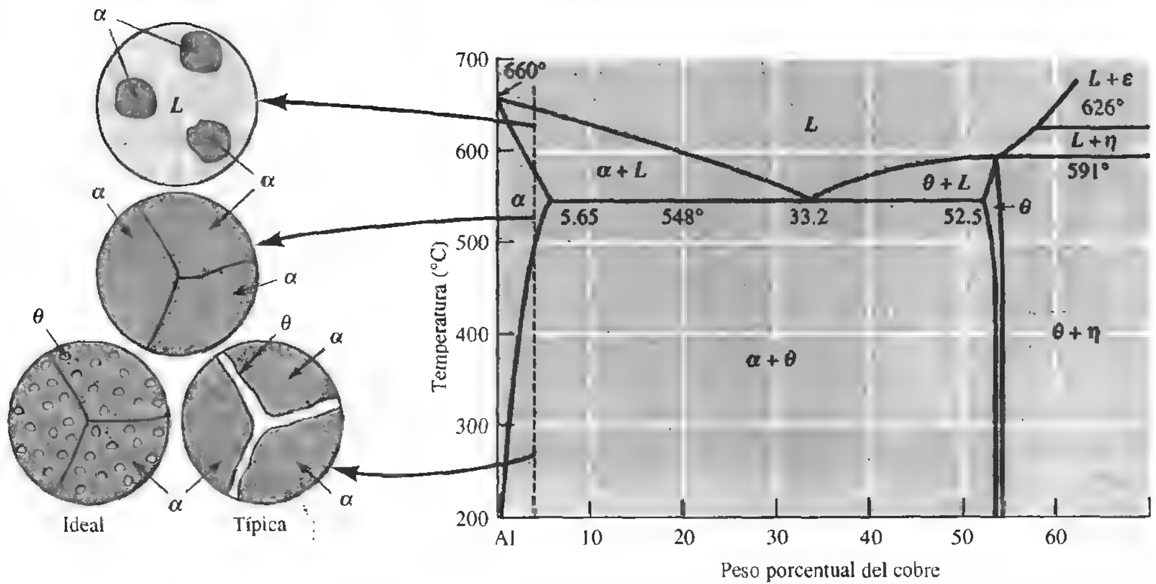
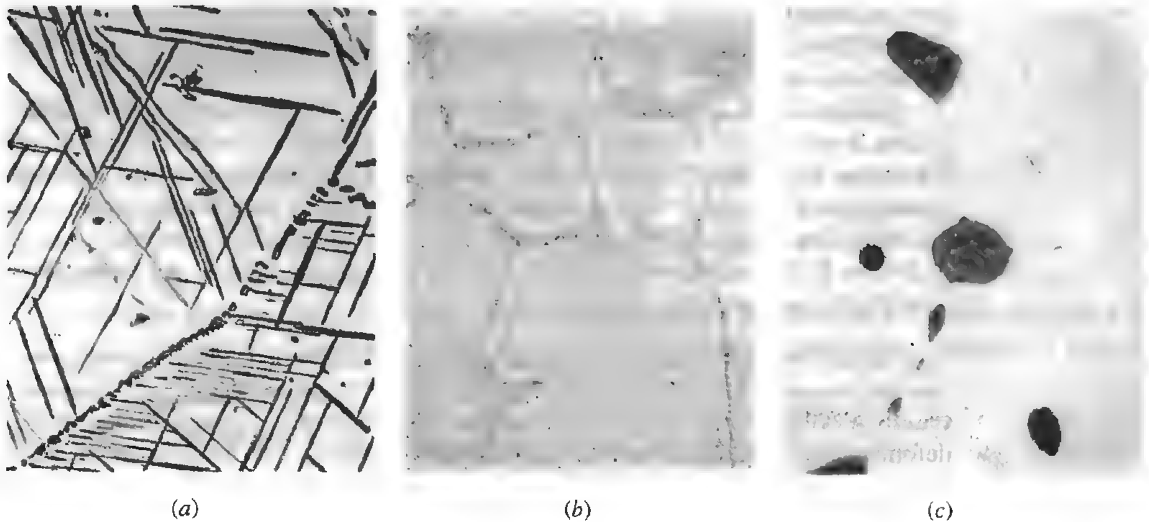


FIGURA 11-5 Diagrama de fases aluminio-cobre y las microestructuras que se pueden desarrollar mediante el enfriamiento de una aleación Al-4% Cu.



(*a*) (*b*) (*c*)

FIGURA 11-6 (a) Agujas Widmanstatten en una aleación Cu-Ti (×420). (*Del* Metals Handbook, *Vol. 9, 9a Ed., American Society for Metals, 1985.*) (b) Precipitado continuo θ en una aleación Al-4% Cu, causada por enfriamiento lento (×500). (c) Precipitados de plomo en los límites de grano en el cobre (×500).

Relaciones de energía interfacial A fin de minimizar la energía superficial, es de esperarse que el precipitado tenga una forma esférica. Sin embargo, cuando en una interfase se forma el precipitado, también su forma queda influida por la **energía interfacial** asociada con los límites entre granos de la matriz (γ_m) y con el límite entre matriz y precipitado (γ_p). Las energías superficiales interfaciales definen un **ángulo diedro** θ entre la interfase matriz-precipitado que, a su vez, determina la forma de dicho precipitado (figura 11-7). La relación es

$$\gamma_m = 2\gamma_p \cos\frac{\theta}{2} \tag{11-5}$$

Si el ángulo diedro es pequeño, el precipitado pudiera ser continuo. Si el precipitado es también duro y frágil, la delgada película que rodea los granos de la matriz hace que la aleación sea muy frágil [figura 11-6(b)]. Por otra parte, cuando el ángulo diedro es grande se forman precipitados discontinuos e incluso esféricos [figura 11-6(c)].

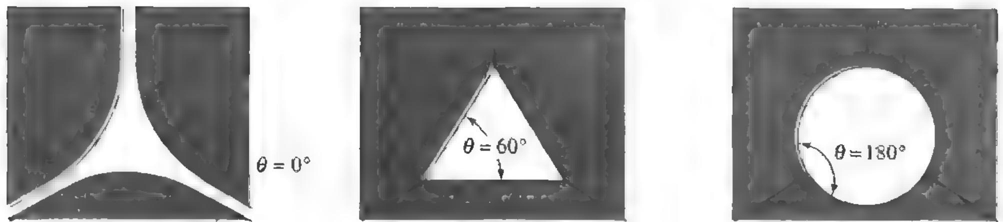


FIGURA 11-7 Efecto de la energía de superficie y del ángulo diedro en la forma de un precipitado.

Precipitado coherente Incluso si producimos una distribución uniforme de precipitados discontinuos, ésta pudiera no desordenar de manera importante la estructura de matriz circundante. En consecuencia, bloqueará el deslizamiento sólo si está directamente en la trayectoria de la dislocación [figura 11-8(a)].

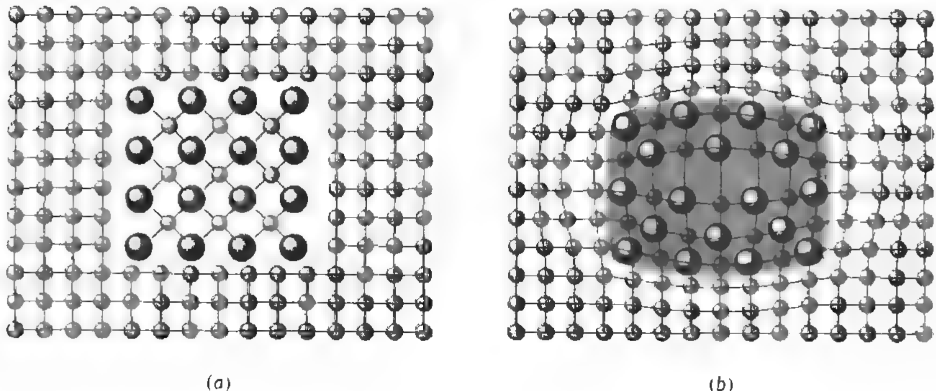


FIGURA 11-8 (a) Un precipitado no coherente que no tiene relación con la estructura cristalina circundante de la matriz. (b) Se forma un precipitado coherente de modo que exista compatibilidad entre la estructura del precipitado y la estructura cristalina de la matriz.

Pero cuando se forma un **precipitado coherente**, los planos de los átomos en la red del precipitado están relacionados, e incluso tienen continuidad con los planos en la red de la matriz [figura 11-8(b)]. Ahora se crea una interrupción extensa de la red de la matriz, obstaculizándose el movimiento de dislocación, incluso si ésta sólo pasa cerca del precipitado coherente. Un tratamiento térmico especial como el endurecimiento por envejecimiento, puede producir un precipitado coherente.

11-4 Endurecimiento por envejecimiento o endurecimiento por precipitación

El **endurecimiento por envejecimiento**, o **por precipitación** produce una dispersión uniforme de un precipitado coherente fino y duro, en una matriz más blanda y dúctil. La aleación Al-4% Cu es un ejemplo clásico de una aleación endurecible por envejecimiento. Este tratamiento térmico consta de tres pasos (figura 11-9).

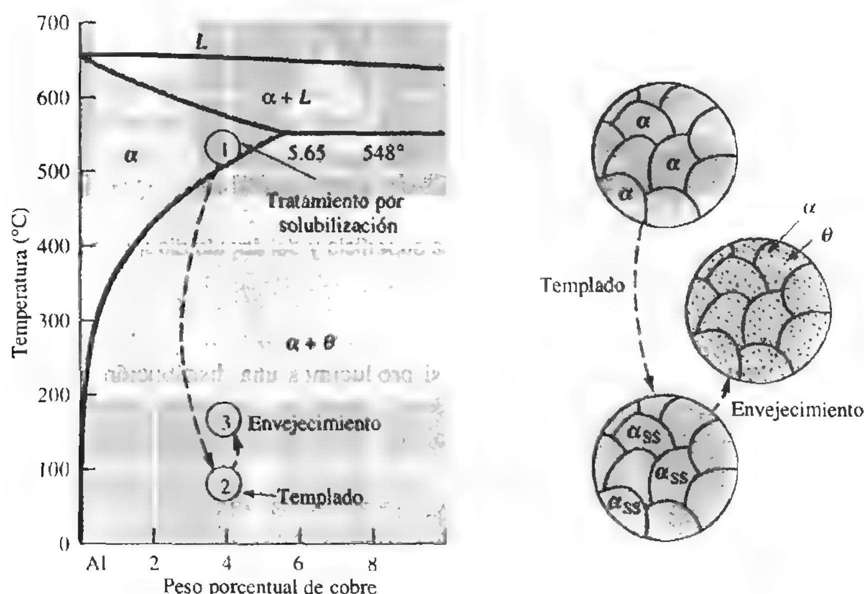


FIGURA 11-9 Extremo rico en aluminio del diagrama de fases aluminio-cobre, mostrando los tres pasos en el tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento y las microestructuras que se producen.

Paso 1: Tratamiento por solución En el **tratamiento por solución**, primero se calienta la aleación a una temperatura por encima de la temperatura de *solvus* y ahí se sostiene hasta que se produzca una solución sólida α homogénea. Este paso disuelve el precipitado θ, reduciendo cualquier segregación presente en la aleación original.

Podríamos calentar la aleación justo por debajo de la temperatura de *solidus* e incrementar la velocidad de homogeneización. Sin embargo, la presencia de un microconstituyente eutéctico fuera de equilibrio pudiera causar fusión. Por lo que la aleación Al-4% Cu se trata por solución entre los 500 y los 548°C, es decir, entre las temperaturas de *solvus* y eutéctica.

Paso 2: Templado Después del tratamiento por solución, la aleación, que en su estructura sólo contiene α se enfría con rapidez, es decir se templa. Los átomos no tienen tiempo de difundirse a sitios potenciales de nucleación y, por tanto, no se forma el θ. Después del templado, la estructura aún contiene sólo α, la cual es una **solución sólida sobresaturada**, α_{ss}, que contiene un exceso de cobre y no es una estructura en equilibrio.

Paso 3: Envejecimiento Finalmente, la solución α supersaturada se calienta a una temperatura *menor* a la de solvus. A esta temperatura de envejecimiento, los átomos sólo pueden difundirse distancias cortas. Dado que el α supersaturado no es estable, los átomos adicionales de cobre se difunden a numerosos sitios de nucleación y crecen los precipitados. Finalmente, si se mantiene la aleación durante un tiempo suficiente a una temperatura de envejecimiento, se produce el equilibrio en la estructura $\alpha + \theta$.

EJEMPLO 11-2

Compare la composición de la solución sólida α en la aleación Al-4% Cu a temperatura ambiente, cuando se enfría bajo condiciones de equilibrio, con la misma composición cuando la aleación se templa.

SOLUCIÓN

De la figura 11-5 se puede trazar una isoterma a la temperatura ambiente. La composición del α, determinada a partir de la isoterma es de aproximadamente 0.02% Cu. Sin embargo, la composición de α después de templado sigue siendo 4% Cu. En vista de que α contiene una cantidad mayor que el contenido de cobre en equilibrio, α está supersaturado de cobre.

EJEMPLO 11-3 Diseñe un tratamiento de endurecimiento por envejecimiento

El diagrama de fases magnesio-aluminio aparece en la figura 13-3. Suponga que una aleación Mg-8% Al responde a un tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento. Diseñe un tratamiento térmico para la aleación.

SOLUCIÓN

Paso 1: Haga un tratamiento por solución a una temperatura entre el *solvus* y el eutéctico para evitar la fusión de segregación. Por tanto, caliente entre 340 y 451°C.

Paso 2: Temple a la temperatura ambiente, lo suficientemente rápido para impedir que se forme precipitado.

Paso 3: Envejezca a una temperatura por debajo del *solvus*, esto es, por debajo de 340°C.

Precipitados fuera de equilibrio durante el envejecimiento Durante el envejecimiento de las aleaciones aluminio cobre, se forma una serie continua de precipitados antes de producirse el precipitado θ en equilibrio. Al inicio del envejecimiento, los átomos de cobre se concentran en los planos {100} de la matriz α, produciendo precipitados muy delgados llamados **zonas de Guinier-Preston** (GP-I). Conforme sigue el envejecimiento, se difunden más átomos de cobre al precipitado y las zonas GP-I se convierten en discos delgados, es decir zonas GP-II. Al seguir la difusión, los precipitados desarrollan un mayor grado de orden y se conocen como θ'. Finalmente, se produce el precipitado θ estable.

Los precipitados fuera de equilibrio, GP-I, GP-II y θ′ son precipitados coherentes. La resistencia de la aleación se incrementa con el tiempo de envejecimiento conforme estas fases coherentes crecen durante las etapas iniciales del tratamiento térmico. Cuando están presentes estos precipitados coherentes, la aleación se encuentra en estado envejecido. La figura 11-10 muestra la estructura de una aleación Al-Ag envejecida.

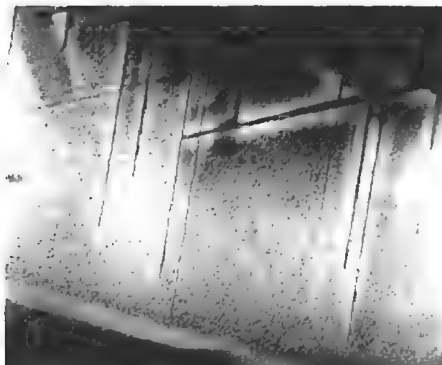


FIGURA 11-10 Microfotografía electrónica del Al-15% Ag envejecido, mostrando placas γ′ coherentes y zonas GP redondas, ×40,000. (*Cortesía, J. B. Clark.*)

Cuando se precipita la fase θ estable no coherente, la resistencia mecánica de la aleación empieza a decaer. Ahora la aleación se encuentra sobrenvejecida. El θ aún proporciona algo de endurecimiento por dispersión, pero con el transcurso del tiempo, crecerá e incluso el simple efecto de endurecimiento por dispersión disminuirá.

11-5 Efecto de temperatura y tiempo de envejecimiento

Las propiedades de una aleación endurecible por envejecimiento dependen tanto de temperatura como de tiempo de envejecimiento (figura 11-11). A 260°C, el proceso de difusión en la aleación Al-4% Cu es rápido, y se forman rápidamente los precipitados La resistencia llega a un máximo después de 0.1 horas de exposición. Si se mantiene la aleación durante más de 0.1 horas ocurrirá sobrenvejecimiento.

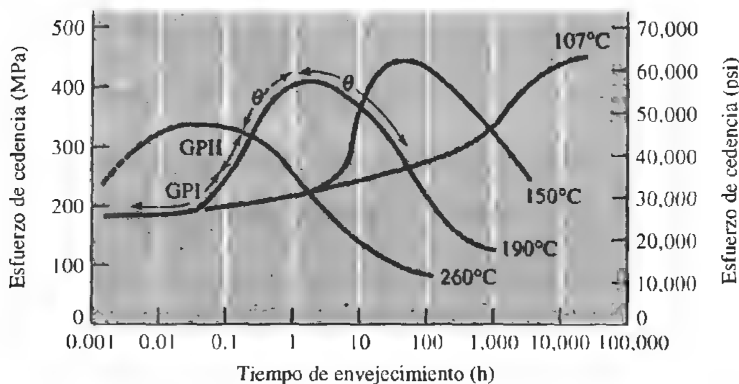


FIGURA 11-11 Efecto de la temperatura y del tiempo de envejecimiento sobre el límite elástico de una aleación Al-4% Cu.

A 190°C —temperatura típica de envejecimiento para muchas aleaciones de aluminio— se requiere de mayor tiempo para producir la resistencia óptima. Sin embargo, el uso de una temperatura inferior tiene varias ventajas. Primero, al reducirse la temperatura de envejecimiento se incrementa la resistencia máxima. Segundo, la aleación conserva su resistencia máxima durante un periodo mayor. Tercero, las propiedades son más uniformes. Si se envejece la aleación durante sólo diez minutos a 260°C, la superficie del componente llega a la temperatura adecuada y se endurece, pero el centro permanece frío, envejeciéndose sólo ligeramente.

EJEMPLO 11-4

El operador de un horno sale a almorzar, sin retirar la aleación Al-4% Cu del horno de envejecimiento. Compare el efecto que tiene una hora adicional de envejecimiento sobre el límite de elasticidad, para temperaturas de envejecimiento de 190 y de 260°C.

SOLUCIÓN

A 190°C, se llega a la resistencia pico de 400 MPa (60,000 psi) en dos horas (figura 11-11). Después de 3 horas, la resistencia sigue siendo la misma.

A 260°C, la resistencia máxima ocurre a 340 MPa (50,000 psi) después de 0.06 horas. Sin embargo, después de 1.06 horas, la resistencia baja hasta 250 MPa (40,000 psi)

Por tanto, la mayor temperatura de envejecimiento da una resistencia máxima inferior, haciendo que ésta sea más sensible al tiempo de envejecimiento.

■

Al envejecimiento tanto a 190°C como a 260°C se le conoce como **envejecimiento artificial**, pues para producir la precipitación se calienta la aleación. Algunas aleaciones tratadas por solución y templadas envejecen a temperatura ambiente; esto se conoce como **envejecimiento natural**. El envejecimiento natural requiere largos periodos, a veces varios días, para alcanzar la resistencia máxima. Sin embargo, la resistencia máxima es mayor que la obtenida con envejecimiento artificial y no ocurre sobreenvejecimiento.

11-6 Requisitos para el endurecimiento por envejecimiento

No todas las aleaciones son endurecibles por envejecimiento. Para que una aleación tenga una respuesta real de endurecimiento por envejecimiento durante el tratamiento térmico, deben satisfacerse cuatro condiciones:

1. El diagrama de fases debe desplegar una solubilidad sólida decreciente al reducirse la temperatura. En otras palabras, la aleación debe formar una sola fase al calentarse por arriba de la línea *solvus*, y, luego, pasar a una región bifásica al enfriarse.
2. La matriz deberá ser relativamente blanda y dúctil, y el precipitado duro y frágil. En la mayor parte de las aleaciones endurecibles por envejecimiento, el precipitado es un compuesto intermetálico duro y frágil.
3. La aleación debe ser templable. Algunas aleaciones no se pueden enfriar con la suficiente rapidez para suprimir la formación del precipitado. El templado puede, sin embargo, introducir esfuerzos residuales que causan la distorsión del componente. A fin de minimizar esfuerzos residuales, las aleaciones de aluminio se templan en agua caliente a aproximadamente 80°C.
4. Deberá formarse un precipitado coherente.

Un cierto número de aleaciones metálicas importantes, incluyendo ciertos aceros inoxidables y aleaciones basadas en aluminio, magnesio, titanio, níquel y cobre, llenan estos requisitos y pueden ser endurecidos por envejecimiento.

11-7 Uso a altas temperaturas de las aleaciones endurecidas por envejecimiento

De acuerdo con el análisis anterior, no se seleccionaría una aleación Al-4% Cu endurecida por envejecimiento para uso a altas temperaturas. Al utilizarse entre 100 y 500°C, la aleación se sobreenvejece, y pierde su resistencia mecánica. Por encima de 500°C, la segunda fase se vuelve a disolver en la matriz y ni siquiera se obtendrá endurecimiento por dispersión. En general, las aleaciones de aluminio endurecibles por envejecimiento son más adecuadas para operación cercana a la temperatura ambiente. Sin embargo, algunas aleaciones de magnesio pueden conservar su resistencia hasta aproximadamente 250°C y ciertas superaleaciones de níquel resisten el sobreenvejecimiento a 1000°C.

También habrá problemas al soldar aleaciones endurecibles por envejecimiento (figura 11-12). Durante la soldadura el metal adyacente a la soldadura se calienta. El área afectada por el calor contiene dos zonas principales. La zona de temperatura inferior, cerca del metal base no afectado está expuesta a temperaturas justo por debajo de *solvus* y quizás se sobreenvejezca. La zona de temperatura más alta es tratada por solución, eliminando los efectos del endurecimiento por en-

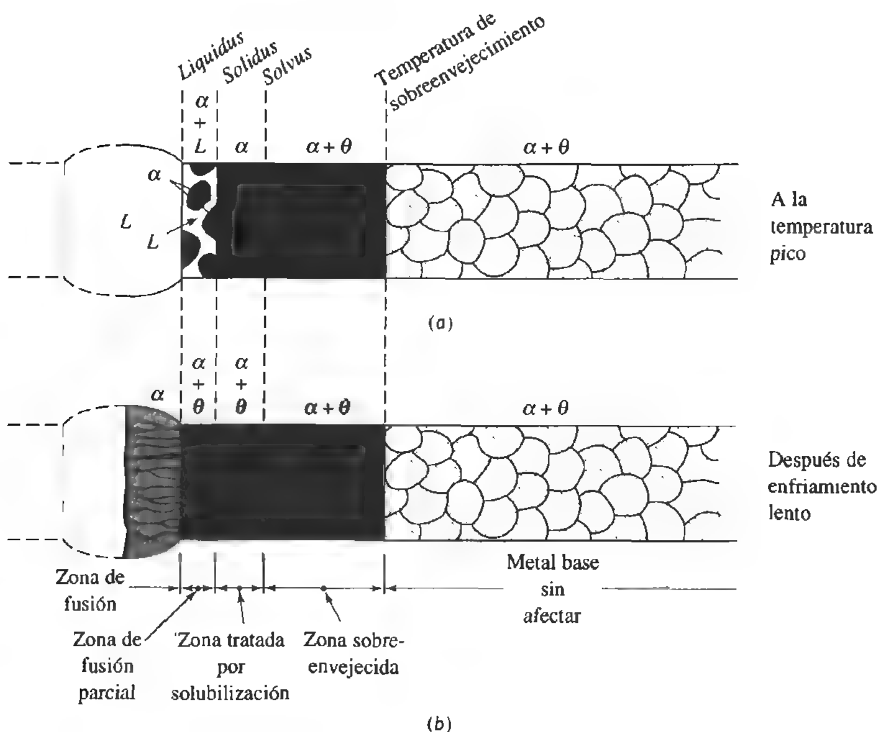


FIGURA 11-12 Cambios microestructurales que ocurren en las aleaciones endurecidas por envejecimiento durante la soldadura por fusión: (a) Microestructura en la soldadura a la temperatura pico, y (b) microestructura en la soldadura, después de haberse enfriado lentamente hasta la temperatura ambiente.

vejecimiento. Si la zona tratada por solución es enfriada lentamente, pudiera formarse θ estable en los bordes de grano, haciendo frágil el área de soldadura. Los procesos de soldadura muy rápidos podrían mejorar la calidad de la soldadura, como la efectuada por haz de electrones, como el tratamiento de recalentamiento completo del área después de soldar o bien, soldando la aleación en el estado de tratamiento por solubilización.

11-8 Reacción eutectoide

En el capítulo 10 se definió la eutectoide como una reacción en estado sólido, en la que una fase se transforma en otras dos:



$$S_1 \rightarrow S_2 + S_3 \tag{11-6}$$

La formación de las dos fases sólidas permite obtener un endurecimiento por dispersión. Como ejemplo de la forma en que se puede utilizar la reacción eutectoide para controlar la microestructura y las propiedades de una aleación, examínese el diagrama de fases Fe-Fe_3C (figura 11-13) que forma la base de los aceros y de los hierros fundidos. Deberán notarse las siguientes características.

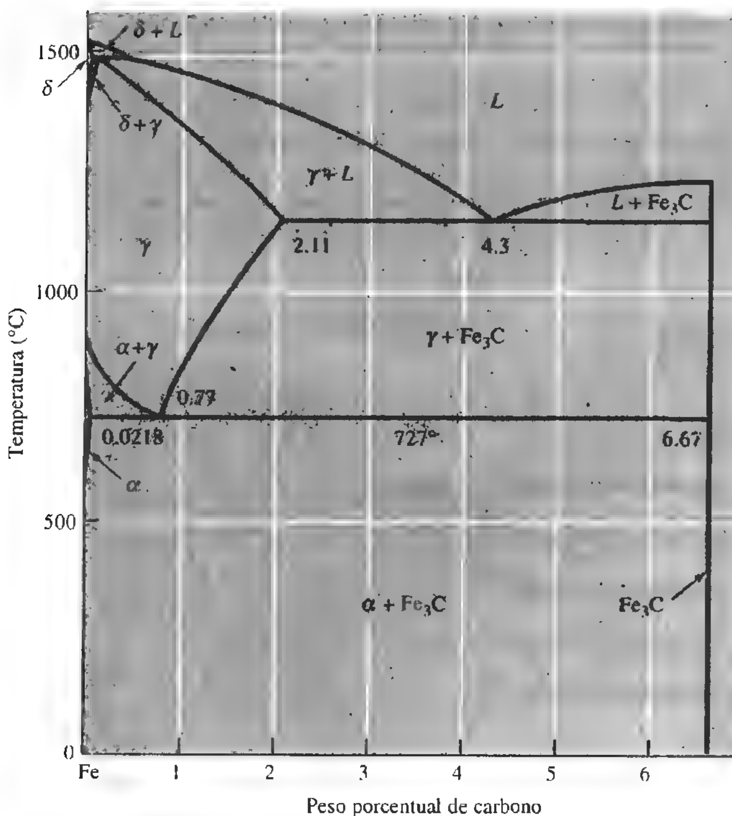


FIGURA 11-13 Diagrama de fases Fe-Fe_3C. La línea vertical a 6.67% C es el compuesto estequiométrico Fe_3C.

Soluciones sólidas El hierro sufre dos transformaciones alotrópicas durante el calentamiento o el enfriamiento. Inmediatamente después de la solidificación, el hierro forma una estructura CC, llamada **ferrita-δ**. A un enfriamiento mayor, el hierro se transforma en una estructura CCC llamada γ, o **austenita**. Finalmente, el hierro vuelve a transformarse en una estructura CC a temperaturas aún inferiores; esta estructura se conoce como α, es decir ferrita. Tanto las ferritas como la austenita son soluciones sólidas de átomos de carbono intersticiales en el hierro (ejemplo 4-8). Dado que los huecos intersticiales en la red CCC son algo mayores que los huecos en la red CC, en la primera pueden acomodarse un mayor número de átomos de carbono. Por tanto, la solubilidad máxima del carbono en la austenita es 2.11% C, en tanto que la solubilidad máxima del carbono en el hierro CC es muy inferior, es decir 0.0218% C en α y de 0.09% C en δ. Las soluciones sólidas son relativamente blandas y dúctiles, pero son más resistentes que el hierro puro, debido al endurecimiento por solución sólida del carbono.

Compuestos Cuando se excede la solubilidad del carbono en el hierro sólido, se forma un compuesto estequiométrico Fe_3C, o **cementita**. El Fe_3C contiene 6.67% C, siendo extremadamente duro y frágil, y está en todos los aceros comerciales. Controlando adecuadamente cantidad, tamaño y forma del Fe_3C, se podrá controlar el grado de endurecimiento por dispersión y las propiedades del acero.

Reacción eutectoide Si se calienta una aleación que contenga la composición eutectoide de 0.77% C, por encima de 727°C, se producirá una estructura que contendrá sólo granos de austenita. Cuando la austenita se enfría a 727°C, empieza la reacción eutectoide:



$$\gamma_{0.77\%\,C} \rightarrow \alpha_{0.0218\%\,C} + Fe_3C_{6.67\%\,C} \qquad (11\text{-}7)$$

Igual que ocurre en la reacción eutéctica, las dos fases que se forman tienen composiciones distintas, por lo que los átomos deberán difundirse durante la reacción (figura 11-14). La mayor parte del carbono en la austenita se difunde a Fe_3C y la mayor parte de los átomos de hierro se difunden hacia α. Esta redistribución de los átomos se facilita más si las distancias de difusión son cortas, que es el caso de α y Fe_3C cuando crecen en forma de laminillas o placas delgadas.

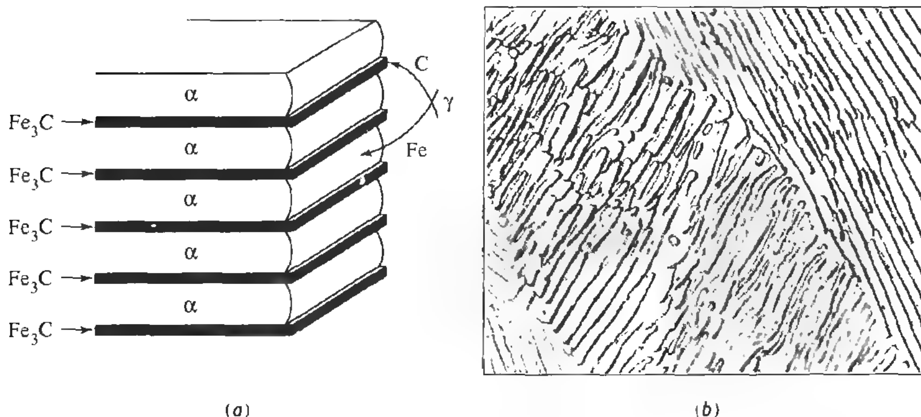


FIGURA 11-14 Crecimiento y estructura de la perlita: (a). Redistribución del carbono y del hierro, y (b) microfotografía de laminillas de perlita (×2000). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a Ed. American Society for Metals, 1972.*)

Perlita La estructura laminar de α y de Fe_3C, que se desarrolla en el sistema hierro-carbono se llama perlita: esta estructura es un microconstituyente en el acero. Las laminillas de perlita son mucho más finas que las laminillas en el eutéctico plomo-estaño, porque los átomos de hierro y carbono deben difundirse a través de austenita sólida, en vez de líquida.

EJEMPLO 11-5

Calcule las cantidades de ferrita y cementita presentes en la perlita.

SOLUCIÓN

Dado que la perlita debe contener 0.77% C, utilizando la regla de la palanca:

$$\% \ \alpha = \frac{6.67 - 0.77}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 88.7\%$$

$$\% \ Fe_3C = \frac{0.77 - 0.0218}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 11.3\%$$

En el ejemplo 11-5, se observa que la mayor parte de la perlita está compuesta de ferrita. De hecho, si se examina detenidamente la perlita, se verá que las laminillas Fe_3C están rodeadas por α. La estructura de perlita, por tanto, proporciona endurecimiento por dispersión. La fase continua de ferrita es relativamente blanda y dúctil y la cementita dura y frágil está dispersa

Microconstituyentes primarios Los aceros hipoeutectoides contienen menos de 0.77% C y los aceros hipereutectoides más del 0.77% C. En las aleaciones hipoeutectoides el microconstituyente primario o proeutectoide es la ferrita, y en las aleaciones hipereutectoides la cemen-

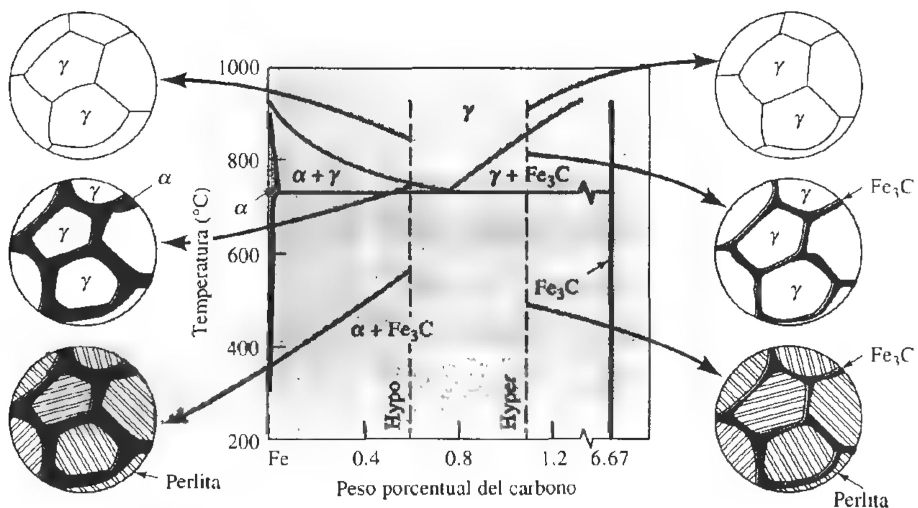
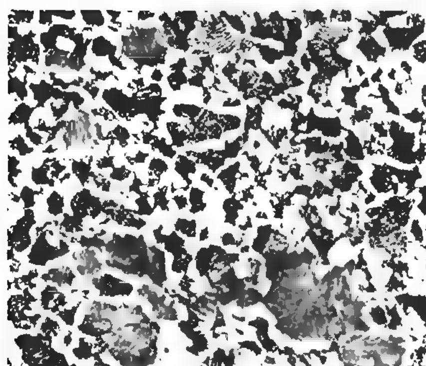


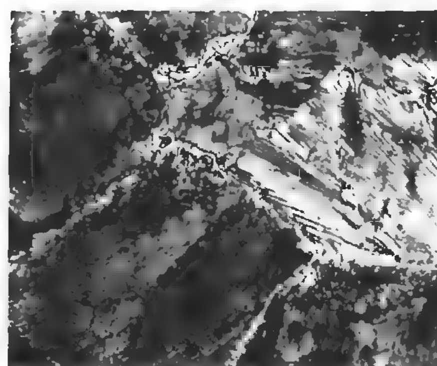
FIGURA 11-15 Evolución durante el enfriamiento de la microestructura de los aceros hipoeutécticos e hipereutécticos, en relación con el diagrama de fases.

tita es el microconstituyente primario o proeutectoide. Si se calienta una aleación hipoeutectoide con 0.60% C por arriba de 750°C, solamente quedará austenita en la microestructura. La figura 11-15 muestra lo que ocurre al enfriarse la austenita. Justo por debajo de 750°C, la ferrita se nuclea y crece, por lo general en los bordes de los granos de austenita. La ferrita primaria sigue creciendo hasta que la temperatura cae a 727°C. La austenita restante queda rodeada por ferrita a esta temperatura y ha cambiado su composición dè 0.60% C a 0.77% C. Un enfriamiento subsecuente por debajo de 727°C hace que toda la austenita sobrante se transforme en perlita mediante la reacción eutectoide. La estructura final contiene dos fases, es decir, ferrita y cementita, organizadas como dos microconstituyentes, ferrita y perlita primarias.

La microestructura final contiene islas de perlita rodeadas por ferrita primaria [figura 11-16(a)]. Esta estructura hace que la aleación sea resistente debido a la perlita endurecida por dispersión, y al mismo tiempo dúctil, en razón de la ferrita primaria continua.



(a)



(b)

FIGURA 11-16 (a) Acero hipoeutectoide mostrando α primario (blanco) y perlita (×400). (b) Acero hipereutectoide mostrando Fe_3C primario rodeando la perlita (×800). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a Ed., American Society for Metals, 1972.*)

En las aleaciones hipereutectoides, sin embargo, la fase primaria es Fe_3C, que de nuevo se forma en los bordes de grano de austenita. Después de que la austenita se enfría a través de la reacción eutectoide, el acero contiene cementita dura y frágil rodeando islas de perlita [figura 11-16(b)]. Ahora, debido a que el microconstituyente duro y frágil es continuo, el acero también es frágil. Afortunadamente, mediante el tratamiento térmico, es posible mejorar la microestructura y las propiedades de los aceros hipereutectoides.

EJEMPLO 11-6

Calcule cantidad y composiciones de las fases y microconstituyentes de una aleación Fe-0.60% C a 726°C .

SOLUCIÓN

Las fases son ferrita y cementita. Utilizando una isoterma y utilizando también la regla de la palanca, a 726°C se obtendrá:

$$\alpha: 0.0218\%\ C \qquad \%\ \alpha = \frac{6.67 - 0.60}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 91.3\%$$

$$Fe_3C: 6.67\%\ C \qquad \%\ Fe_3C = \frac{0.60 - 0.0218}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 8.7\%$$

Los microconstituyentes son ferrita y perlita primarias. Si se construye una isoterma justo por encima de 727°C, se pueden calcular las cantidades y composiciones de la ferrita y de la austenita, justo antes que se inicie la reacción eutectoide. Toda la austenita a esta temperatura se transformará en perlita; toda la ferrita se mantendrá como ferrita primaria:

$$\alpha \text{ primario}: 0.0218\%\ C \qquad \%\ \alpha \text{ primario} = \frac{0.77 - 0.60}{0.77 - 0.0218} \times 100 = 22.7\%$$

$$\text{Perlita}: 0.77\%\ C \qquad \%\ \text{perlita} = \frac{0.60 - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100 = 77.3\%$$

■

11-9 Control de la reacción eutectoide

Se controla el endurecimiento por dispersión en las aleaciones eutectoides de manera muy similar a como se hizo con las aleaciones eutécticas.

Control de la cantidad del eutectoide Al modificar la composición de la aleación, se modifica la cantidad de la segunda fase dura. Conforme crece el contenido de carbono en un acero hacia la composición eutectoide de 0.77% C, aumentan las cantidades de Fe_3C y de perlita, incrementando así la resistencia. Sin embargo, este efecto de endurecimiento finalmente llega a un máximo y las propiedades se estabilizan, o incluso decrecen, cuando el contenido de carbono es demasiado alto (tabla 11-1).

TABLA 11-1 Efecto del carbono en la resistencia de los aceros

	Enfriamiento lento (perlita gruesa)			Enfriamiento rápido (perlita fina)		
Carbono %	Esfuerzo de cedencia (psi)	Resistencia mecánica a la tensión (psi)	% de elongación	Esfuerzo de cedencia (psi)	Resistencia mecánica a la tensión (psi)	% de elongación
0.20	42,750	57,200	36.5	50,250	64,000	36.0
0.40	51,250	75,250	30.0	54,250	85,500	28.0
0.60	54,000	90,750	23.0	61,000	112,500	18.0
0.80	54,500	89,250	25.0	76,000	146,500	11.0
0.95	55,000	95,250	13.0	72,500	147,000	9.5

De *Metals Progress Materials and Processing Databook*, 1981.

Control del tamaño de grano de la austenita La perlita crece como granos o *colonias*. Dentro de cada colonia la orientación de las laminillas es idéntica. Las colonias se nuclean con mayor facilidad en los límites de los granos austeníticos originales. Se puede incrementar el número de colonias de perlita, reduciendo el tamaño previo de los granos de austenita, por lo común utilizando bajas temperaturas para producir la austenita. Típicamente, se puede incrementar la resistencia de la aleación reduciendo el tamaño de grano o incrementando el número de colonias.

Control de la velocidad de enfriamiento Al incrementar la velocidad de enfriamiento durante la reacción eutectoide, se reduce la distancia a la cual pueden difundirse los átomos. En consecuencia, las laminillas producidas durante la reacción son más finas o están más próximas unas de otras. Al producir una perlita más fina, se incrementa la resistencia de la aleación (tabla 11-1 y figura 11-17).

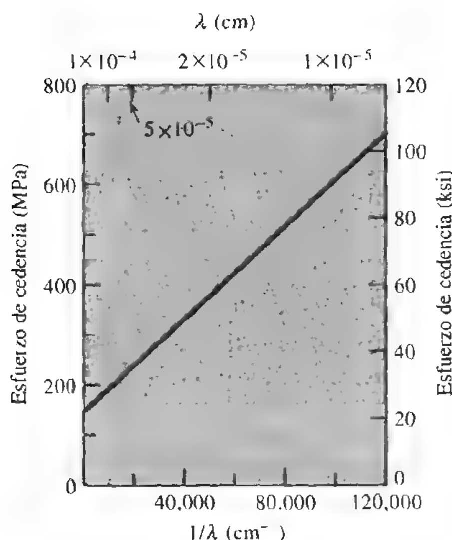


FIGURA 11-17 Efecto del espaciamiento interlaminar de la perlita sobre el esfuerzo de cedencia de la misma.

Control de la temperatura de transformación La reacción eutectoide en estado sólido es bastante lenta, y el acero puede enfriarse por debajo de la temperatura eutectoide de equilibrio antes de que se inicie la transformación. Una temperatura de transformación inferior dará una estructura más fina y resistente (figura 11-18), que afectará el tiempo requerido para la transformación, e incluso alterará la organización de las dos fases. Esta información está contenida en el **diagrama tiempo-temperatura transformación**, TTT (figura 11-19) Este diagrama, también conocido como diagrama de **transformación isotérmica**, IT o bien curva C, permite predecir estructura, propiedades mecánicas y el tratamiento térmico requerido en los aceros.

El diagrama TTT es consecuencia de la cinética de la reacción eutectoide. A cualquier temperatura en particular, una curva sigmoidea representa la velocidad a la cual la austenita se transforma en una mezcla de ferrita y de cementita (figura 11-20). Para la nucleación se requie-

FIGURA 11-18 Efecto de la temperatura de transformación de la austenita sobre el espaciamiento interlaminar de la perlita.

re un tiempo de incubación. La línea P_s representa el momento en el cual se inicia la transformación. La curva sigmoidea también da el tiempo en el cual se completa la transformación; este momento está dado por la línea P_f. Cuando la temperatura disminuye de 727°C, se incrementa la velocidad de nucleación y al mismo tiempo se reduce la rapidez de crecimiento del eutectoide. Como en el caso de la figura 11-3, existe un máximo de velocidad de transformación, correspondiente a un tiempo mínimo de transformación; en el caso de un acero eutectoide la rapidez máxima de transformación ocurre cerca de 550°C (figura 11-19).

FIGURA 11-19 Diagrama transformación-tiempo-temperatura (TTT) para un acero de composición eutectoide.

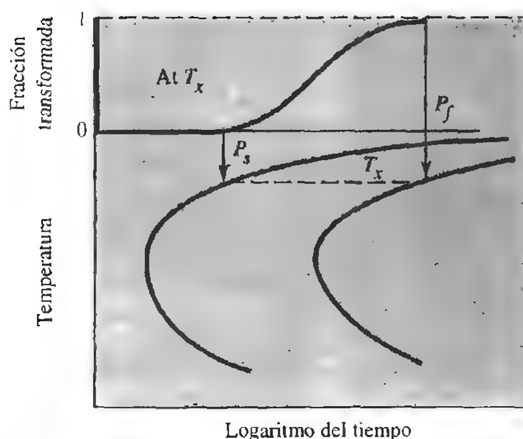


FIGURA 11-20 Curva sigmoidea relacionada con los tiempos de inicio y de terminación del diagrama TTT para el acero. En este caso, la austenita se está transformando en perlita.

Como resultado de la transformación se producen dos tipos de microconstituyentes. La perlita (P) se forma por encima de 550°C, y la bainita (B) se forma a temperaturas inferiores:

1. *Nucleación y crecimiento de la perlita*: Si se templa justo por debajo de la temperatura eutectoide, la austenita se subenfría ligeramente. Por otro lado, se requieren tiempos prolongados antes que se formen núcleos estables para la ferrita y la cementita. Después de que la perlita empieza a crecer, los átomos se difunden con rapidez, produciéndose una perlita *gruesa*; la transformación se completa en el tiempo de (P_f). La austenita templada a una temperatura inferior se subenfría mucho más. En consecuencia, la nucleación ocurre más aprisa y P_s es más corto. Sin embargo, también es más lenta la difusión, ya que los átomos se difunden sólo distancias cortas, y se produce perlita *fina*. Aunque las velocidades de crecimiento son más lentas, se ha reducido el tiempo total requerido para la transformación, debido al tiempo de incubación más corto. La perlita más fina se forma en tiempos más cortos conforme se reduce la temperatura de transformación isotérmica hasta aproximadamente 550°C, que es la *nariz* o *rodilla* de la curva TTT (figura 11-19).

2. *Nucleación y crecimiento de la bainita:* A una temperatura justo por debajo de la nariz del diagrama TTT, la difusión ocurre muy lentamente y los tiempos totales de transformación se incrementan. Además, se trata de una microestructura distinta. A bajas temperaturas de transformación, las laminillas en la perlita tendrían que ser extremadamente delgadas y, en consecuencia, el área entre ferrita y laminillas de Fe_3C sería muy grande. Debido a la energía asociada con la interfase ferrita-cementita, la energía total del acero tendría que ser muy grande. El acero puede reducir su energía interna permitiendo que la cementita se precipite en forma de partículas distintas y redondeadas en una matriz de ferrita. Este nuevo microconstituyente u organización de ferrita y cementita, se conoce como **bainita**. La transformación se empieza en el momento de inicio de la bainita (B_s) y termina en el tiempo de finalización de la bainita (B_f).

Los tiempos requeridos para que se inicie la austenita y termine su transformación a bainita se incrementan y la bainita se hace más fina conforme se reduce la temperatura de la transformación. La bainita que se forma justo por debajo de la nariz de la curva se conoce como bainita gruesa, bainita superior o bainita de pluma. La bainita que se forma a temperaturas inferiores, se conoce como bainita fina, bainita inferior o bainita acicular. La figura 11-21 muestra microestructuras típicas de la bainita.

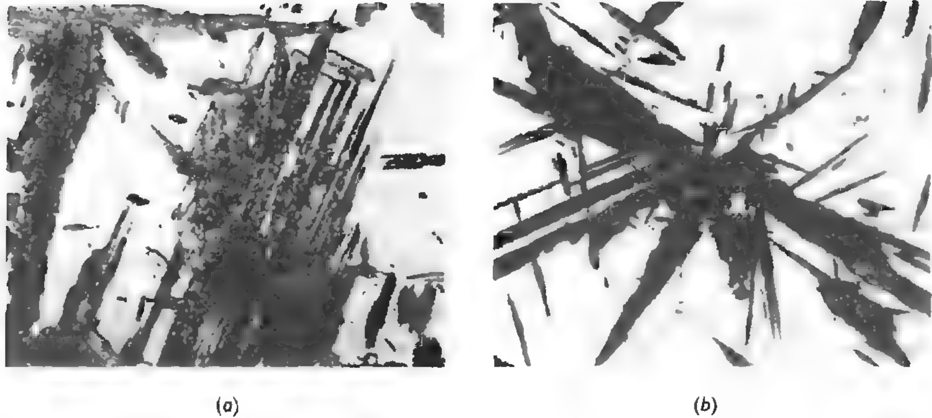


FIGURA 11-21 (a) Bainita superior (placas grises tipo pluma)(×600). (b) Bainita inferior (agujas oscuras) (×400). (*De* Metals Handbook, *Vol. 8, 8a Ed., American Society for Metals 1973.*)

La figura 11-22 muestra el efecto de la temperatura de transformación en las propiedades mecánicas de un acero eutectoide. Conforme decrece la temperatura, hay una tendencia general hacia una mayor resistencia y una menor ductilidad, debido a que la microestructura es más fina.

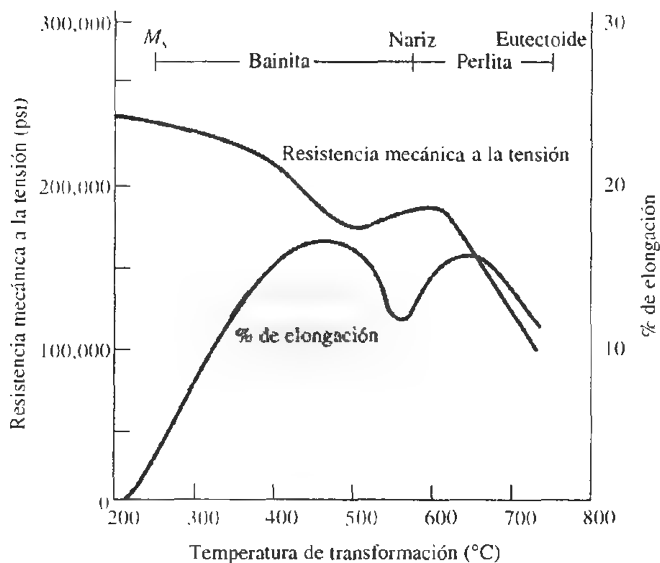


FIGURA 11-22 Efecto de la temperatura de transformación sobre las propiedades de un acero eutectoide.

EJEMPLO 11-7 Diseño de un tratamiento térmico

Diseñe un tratamiento térmico que produzca una estructura de perlita como la que se muestra en la figura 11-4(b).

SOLUCIÓN

Primero se necesita determinar el espaciamiento interlaminar de la perlita. Si se cuenta el número de espaciamientos laminares en la parte superior derecha de la figura 11-14(b), recordando que el espaciamiento interlaminar se mide de una a otra placa α, se encuentran 14 espaciamientos en una distancia de 2 cm. Debido a la ampliación ×2000, esta distancia de 2 cm de hecho es 0.001 cm. Por lo que:

$$\lambda = \frac{0.001 \text{ cm}}{14 \text{ espaciamientos}} = 7.14 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Al suponer que la perlita se formó durante una transformación isotérmica, se verá, en la figura 11-18, que la temperatura de transformación tuvo que ser aproximadamente de 700°C. Del diagrama TTT (figura 11-19) el tratamiento térmico deibió haber sido:

1. Calentar el acero hasta aproximadamente 750°C y mantenerlo, quizás durante 1 hora, para convertirlo todo en austenita.
2. Templar a 700°C y mantenerlo durante por lo menos 10^5 s (el tiempo P_f).
3. Enfriar a la temperatura ambiente.

El acero tendría una dureza HRC 14 (figura 11-19) y un límite elástico de aproximadamente 200 MPa (30,000 psi), según se muestra en la figura 11-17.

■

EJEMPLO 11-8

A partir de la bainita se obtienen excelentes combinaciones de dureza, resistencia mecánica y tenacidad. Un trabajador, con un tratamiento térmico austenitizó un acero eutectoide a 750°C; lo templó y mantuvo a 250°C durante 15 minutos y permitió, finalmente, que se enfriara a temperatura ambiente. ¿Produjo la estructura bainítica requerida?

SOLUCIÓN

Examínese el tratamiento térmico, utilizando la figura 11-19. Después de calentar a 750°C, la microestructura es 100% austenita (γ). Después de templar a 250°C, se mantiene austenita inestable por un poco más de 100 segundos, que es cuando empieza a crecer la bainita fina. Después de 15 minutos, es decir 900 segundos, se ha formado aproximadamente 50 por ciento de bainita fina y el resto del acero todavía contiene austenita inestable. Como se verá posteriormente, cuando se enfría el acero a la temperatura ambiente la austenita inestable se transforma en martensita y la estructura final es una mezcla de bainita y de martensita dura y frágil. El tratamiento térmico no tuvo éxito. El que efectuó el tratamiento térmico debió haber mantenido el acero a 250°C durante por lo menos 10^4 s, es decir aproximadamente 3 horas.

■

11-10 La reacción martensítica y el revenido

La **martensita** es una fase que se forma como resultado de una transformación de estado sólido sin difusión. El cobalto, por ejemplo, se transforma de una estructura cristalina CCC a una estructura cristalina HC mediante un ligero desplazamiento de las localizaciones atómicas, lo que altera la secuencia de apilamiento de planos compactos. Debido a que la reacción no depende de la difusión, la reacción martensítica es una **transformación atérmica**, esto es, la reacción depende sólo de la temperatura y no del tiempo. La reacción martensítica a menudo ocurre rápidamente dentro del material, a velocidades que se acercan a la del sonido.

Martensita en los aceros En aceros con poco menos de 0.2% C, la austenita CCC se transforma en una estructura de martensita CC supersaturada. En aceros de más alto carbono, la reacción martensítica ocurre al transformarse la austenita CCC a martensita TCC (tetragonal centrada en el cuerpo). La relación entre la austenita CCC y la martensita TCC [figura 11-23(a)] muestra que los átomos de carbono en los sitios intersticiales del tipo (1/2, 0, 0) en la celda CCC pueden quedar atrapados durante la transformación a la estructura centrada en el cuerpo, haciendo que se produzca una estructura tetragonal. Conforme se incrementa el contenido de carbono en el acero, queda atrapado un número mayor de átomos de carbono en estos sitios, incrementando, por tanto, la diferencia entre los ejes *a* y *c* de la estructura martensítica [figura 11-23(b)].

Para evitar la formación de perlita, bainita o microconstituyentes primarios, el acero debe ser templado, es decir, enfriado rápidamente desde la región de la austenita estable. La reacción martensítica empieza en un acero eutectoide cuando la austenita se enfría por debajo de 220°C, que es la temperatura de inicio de la martensita (M_s) (figura 11-19). La cantidad de martensita se incrementa conforme se reduce la temperatura. Cuando ésta pasa por debajo de la temperatura de terminación de la martensita (M_f) el acero deberá contener un 100 por ciento de martensita. A cualquier temperatura intermedia, la cantidad de esta estructura no cambia cuando se incrementa el tiempo.

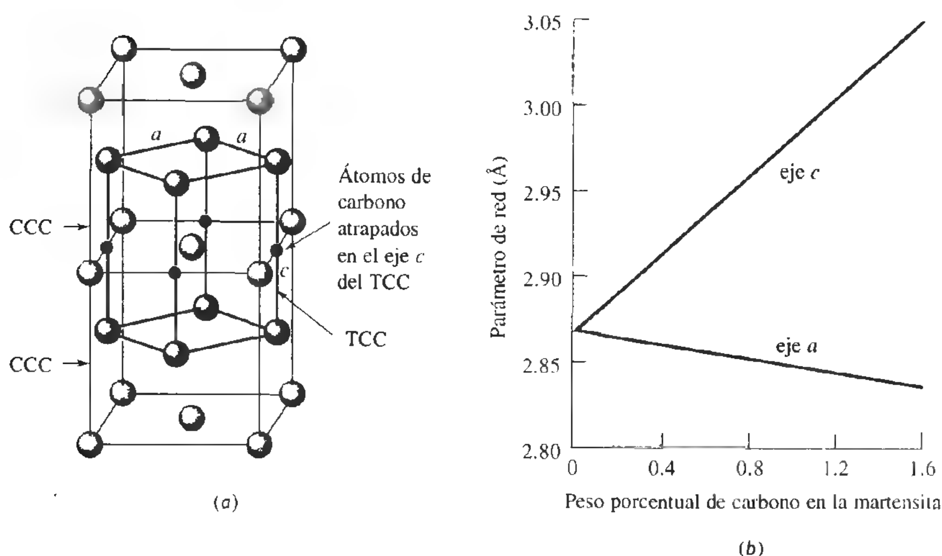


FIGURA 11-23 (a) La celda unitaria de la martensita TCC está relacionada con la celda unitaria de la austenita CCC. (b) Conforme aumenta el porcentaje de carbono, más sitios intersticiales se llenan con átomos de carbono y la estructura tetragonal de la martensita se hace más pronunciada.

La composición de la martensita debe ser la misma que la de la austenita de la que procede. Durante la transformación no existe una difusión de largo alcance, que pueda cambiar la composición. Por lo que, en las aleaciones hierro-carbono, la composición inicial de la austenita y la composición final de la martensita son las mismas.

EJEMPLO 11-9 **Diseño de un tratamiento térmico para un acero de dos fases**

Se pueden obtener combinaciones poco comunes de propiedades mecánicas al producir un acero cuya microestructura contenga 50 por ciento ferrita y 50 por ciento martensita; ésta proporciona la resistencia y la ferrita la ductilidad y la tenacidad. Diseñe un tratamiento térmico que produzca un acero de dos fases en el cual la composición de la martensita sea 0.60% C.

SOLUCIÓN

Para obtener una mezcla de ferrita y martensita, es necesario que se trate térmicamente un acero hipoeutectoide en la región $\alpha + \gamma$ del diagrama de fases. A continuación, el acero es templado permitiendo que la porción γ de la estructura se transforme en martensita.

La temperatura del tratamiento térmico queda determinada por el requisito de que la martensita contenga 0.60% C. De la línea de solubilidad entre las regiones γ y $\alpha + \gamma$, se obtiene 0.60% C de austenita cuando la temperatura es aproximadamente 750°C. (Se puede utilizar la figura 11-2 para lograr una mejor estimación de esta temperatura.)

Para producir 50 por ciento de martensita, se necesita seleccionar un acero que dé 50 por ciento de austenita al mantener el acero a 750°C. Si el contenido de carbono es x, entonces:

$$\%\ \gamma = \frac{x - 0.02}{0.60 - 0.02} \times 100 = 50 \qquad \text{o} \qquad x = 0.31\%\ \text{C}$$

El diseño final sería:

1. Seleccione un acero hipoeutectoide que contenga 0.31% C.
2. Caliente el acero a 750°C y manténgalo (quizás durante 1 hora, dependiendo del espesor del componente) para producir una estructura que contenga 50 por ciento de ferrita como de austenita, con un 0.60% C en la austenita.
3. Temple el acero a la temperatura ambiente. La austenita se transforma en martensita, conteniendo también 0.60% C.

■

Propiedades de la martensita en el acero La martensita en los aceros es muy dura y frágil. La estructura cristalina TCC no tiene planos de deslizamiento compactos donde las dislocaciones se puedan mover con facilidad. La martensita está altamente sobresaturada de carbono, ya que el hierro normalmente contiene menos de 0.0218% C a la temperatura ambiente; la martensita contiene la cantidad de carbono presente en el acero. Finalmente, la martensita tiene un tamaño de grano fino y una subestructura entre los granos aún más fina.

La estructura y las propiedades de las martensitas en el acero dependen del contenido de carbono de la aleación (figura 11-24). Cuando el contenido de carbono es bajo, la martensita crece en forma de "listones", compuestos por paquetes de placas planas y angostas que crecen unas al lado de las otras [figura 11-25(a)]. Esta martensita no es muy dura. Con un mayor contenido de carbono, se forma la martensita de placa, en la cual crecen placas individuales planas y angostas, en vez de crecer acicularmente [figura 11-25(b)]. La dureza es alta en la estructura martensítica de placas con más contenido de carbono; esto se debe, parcialmente, a una mayor distorsión, es decir a una relación *c/a* mayor que la de la estructura cristalina original.

Revenido de la martensita en los aceros La martensita no es una estructura en equilibrio. Cuando la martensita en un acero se calienta por debajo de la temperatura eutectoide, se precipitan fases α y Fe_3C estables. Este proceso se conoce como **revenido**. La descomposición de la martensita en los aceros causa que la resistencia mecánica y la dureza de ésta disminuyan mientras que la ductilidad y las propiedades al impacto mejoran (figura 11-26).

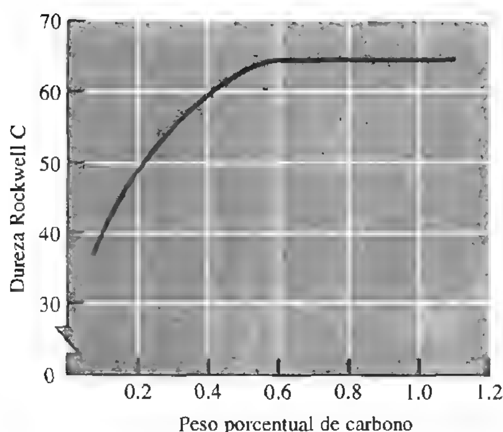
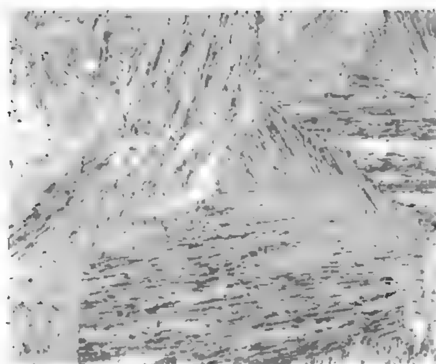


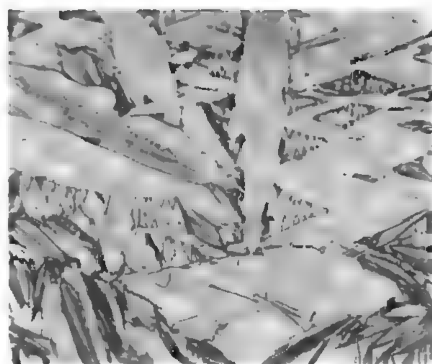
FIGURA 11-24 Efecto del contenido de carbono en la dureza de la martensita de los aceros.

A bajas temperaturas de revenido, la martensita puede formar dos fases de transición, una martensita de bajo carbono y un carburo ε muy fino fuera de equilibrio, es decir $Fe_{2.4}C$. El acero sigue siendo resistente, frágil y quizás incluso más duro que antes del revenido. A temperaturas más elevadas, se forma el α y el Fe_3C estables y el acero se hace más suave y más dúctil. Si el acero es revenido justo por debajo de la temperatura eutectoide, el Fe_3C se vuelve muy grueso, reduciendo de manera importante el efecto de endurecimiento por dispersión. Mediante la selección de una temperatura de revenido apropiada, se puede obtener una amplia gama de propiedades. El producto del proceso de revenido es un microconstituyente conocido como martensita revenida (figura 11-27).

Martensita en otros sistemas Las características de la reacción martensítica son diferentes en otros sistemas de aleación. Por ejemplo, se puede formar la martensita en aleaciones base hierro que contengan poco o nada de carbono, mediante la transformación de la estructura cristalina CCC a una estructura cristalina CC. En ciertos aceros de alto manganeso y en aceros inoxidables, la estructura CCC cambia a una estructura cristalina HC durante la transformación



(a)



(b)

FIGURA 11-25 (a) Martensita en listones en acero de bajo carbono (×80). (b) Martensita en placas en acero de alto carbono (×400). (*De* Metals Handbook, *Vol. 8, 8a Ed., American Society for Metals, 1973.*)

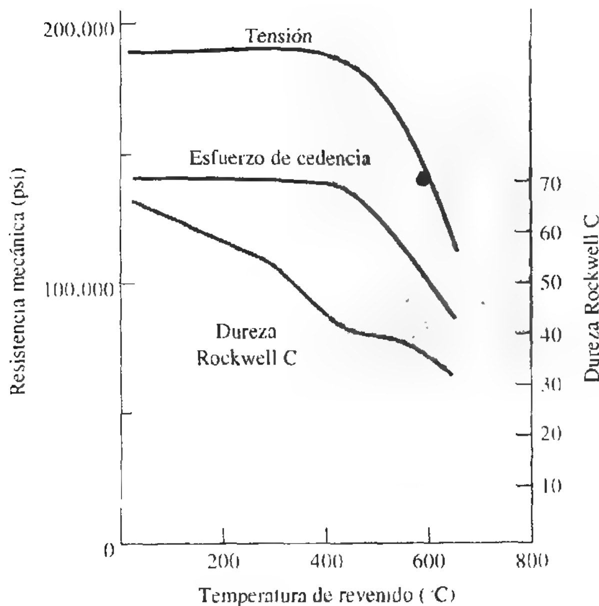


FIGURA 11-26 Efecto de la temperatura de revenido sobre las propiedades de un acero eutectoide.

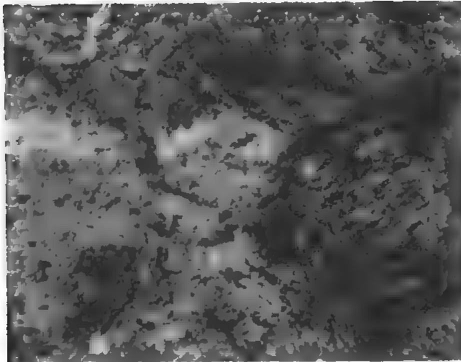


FIGURA 11-27 Martensita revenida en acero (×500). (*De* Metals Handbook, *Vol. 9, 9a Ed., American Society for Metals, 1985.*)

martensítica. Además, la reacción martensítica puede ocurrir durante la transformación de muchos materiales cerámicos polimórficos, incluyendo ZrO_2, e incluso en algunos polímeros cristalinos.

También en otras aleaciones las propiedades de la martensita son distintas a las que adquiere en los aceros. En las aleaciones de titanio, el titanio CC se transforma durante el templado en una estructura martensítica HC. Sin embargo, aquí es más blanda y débil que la estructura original.

La martensita que se forma en otras aleaciones también puede ser revenida. La producida en aleaciones de titanio se puede volver a calentar para permitir la precipitación de una segunda fase. A diferencia de los aceros, el proceso de revenido incrementa, en vez de reducir, la resistencia mecánica de la aleación de titanio.

Efecto de memoria de la forma Una propiedad única que poseen ciertas aleaciones que siguen una transformación martensítica es el **efecto de memoria de la forma**. Una aleación Ni-50% Ti y varias aleaciones base cobre pueden recibir un tratamiento termomecánico complicado para producir una estructura martensítica. Al terminar el tratamiento, el metal ha sufrido una deformación predeterminada. El metal entonces puede ser deformado otra vez, pero al incrementarse la temperatura, este metal recupera su forma original. Las posibles aplicaciones incluyen palancas accionadoras, frenos para ortodoncia, filtros para coágulos de sangre y, quizás algún día, corazones artificiales.

EJEMPLO 11-10 Diseño de un cople para tubería

Algunas veces en la práctica es necesario unir tubería de titanio. Diseñe un método para hacerlo con rapidez.

SOLUCIÓN

El titanio es bastante reactivo y, a menos que se utilicen procesos especiales de soldadura, puede contaminarse. En la práctica lo más probable es que no haya acceso a estos procesos. Por tanto, se deseará efectuar la unión sin tener que recurrir a procesos de alta temperatura.

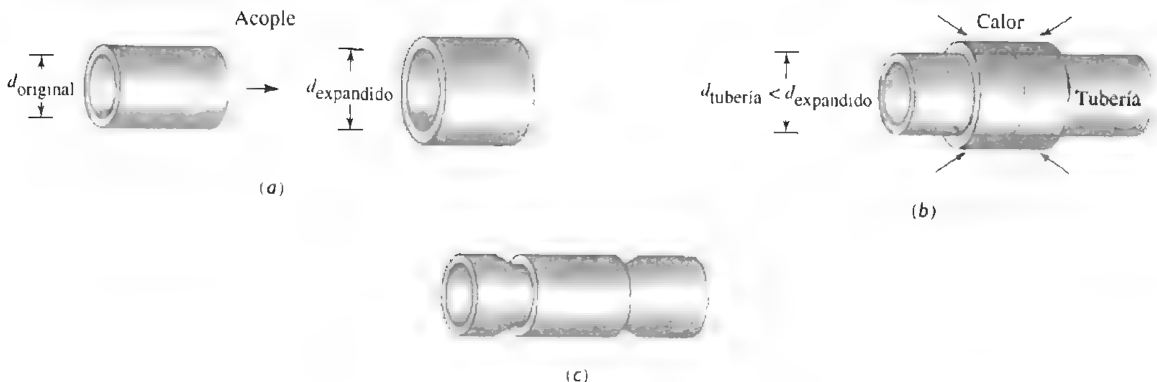


FIGURA 11-28 Uso de aleaciones con memoria de la forma para acoplar tubería: Un acople de aleación con memoria de la forma se expande (a) de tal manera que se introduce sobre la tubería (b). Al volver a calentar el acoplamiento, se encoge, regresando a su diámetro original (c) apretando la tubería para un ajuste perfecto (para el ejemplo 11-10).

Para esta aplicación se puede aprovechar el efecto de memoria de la forma (figura 11-28). Con anticipación, es posible formar un acople Ni-Ti con un diámetro pequeño y, a continuación, deformarlo hasta uno mayor. El acoplamiento se deslizará sobre la tubería y será calentado (a una temperatura lo suficientemente baja para que no se contamine la tubería de titanio). El acople se contraerá, volviendo a su forma predeterminada, produciendo una unión mecánica fuerte y juntando las partes.

RESUMEN

Las transformaciones de fase de estado sólido, que tienen un efecto profundo sobre la estructura y propiedades de un material, a menudo pueden ser controladas mediante tratamientos térmicos adecuados. Éstos se diseñan para conseguir una distribución óptima de dos o más fases en la microestructura. El endurecimiento por dispersión permite obtener una amplia variedad de estructuras y propiedades.

- Estas transformaciones típicamente requieren, a la vez, nucleación y crecimiento de nuevas fases a partir de la estructura original. La cinética de la transformación de fases ayuda a comprender los mecanismos que controlan la reacción y la velocidad a la cual ocurre, permitiendo diseñar el tratamiento térmico para producir la microestructura deseada. La consulta de diagramas de fases apropiados también auxilia en la selección de las composiciones y temperaturas necesarias.
- El endurecimiento por envejecimiento o por precipitación, es un poderoso método para controlar el endurecimiento óptimo por dispersión en muchas aleaciones metálicas. En el endurecimiento por envejecimiento se permite la formación de un precipitado coherente muy fino, ampliamente disperso, mediante un tratamiento térmico que incluye (a) tratamiento de solución para producir una solución sólida de una fase, (b) templado para conservar esta fase única, y (c) envejecimiento para permitir que se forme el precipitado. A fin de que ocurra el endurecimiento por envejecimiento, el diagrama de fases debe mostrar solubilidad decreciente del soluto en el solvente, al reducirse la temperatura.
- La reacción eutectoide puede ser controlada para permitir que un tipo de sólido se transforme en dos tipos diferentes de sólidos. La cinética de la reacción depende de la nucleación de nuevas fases sólidas y de la difusión de los diferentes átomos en el material, para permitir el crecimiento de las fases nuevas. La reacción eutectoide más ampliamente utilizada ocurre en la producción de aceros a partir de aleaciones hierro-carbono:
  - Se puede producir perlita o bainita como resultado de la reacción eutectoide en el acero. Además, pudieran estar presentes ferrita o cementitas primarias, dependiendo el contenido de carbono de la aleación.
  - Los factores que tienen influencia sobre las propiedades mecánicas del microconstituyente producido por la reacción eutectoide son (a) la composición de la aleación (cantidad de microconstituyente eutectoide); (b) el tamaño de grano del sólido original, del microconstituyente eutectoide y de cualquier microconstituyente primario; (c) la fineza de la estructura dentro del microconstituyente eutectoide (espaciamiento interlaminar); (d) la velocidad de enfriamiento durante la transformación de fase y (e) la temperatura a la cual ocurre dicha transformación (cantidad de subenfriamiento).
- Se presenta una transformación martensítica sin difusión de largo alcance. De nuevo, el ejemplo mejor conocido ocurre en los aceros:
  - La cantidad de martensita que se forma dependerá de la temperatura de la transformación (reacción atérmica).
  - La martensita es muy dura y frágil; la dureza está determinada principalmente por el contenido de carbono.
  - La cantidad y composición de la martensita es la misma que la austenita de la cual procede.
- La martensita se puede revenir. Durante el revenido, se produce una estructura endurecida por dispersión. En los aceros, el revenido reduce la resistencia y la dureza, mejorando la ductilidad y la tenacidad de la microestructura.
- Dado que se obtienen propiedades óptimas mediante el tratamiento térmico, se debe recordar que la estructura y las propiedades pueden modificarse al utilizar o exponer el material a temperaturas elevadas. Cuando el material es puesto en servicio, ocurrirá sobreenvejecimiento o sobrerrevenido como una consecuencia natural de los fenómenos que rigen esta transformación. Las láminas de ferrita y cementita son más pequeñas comparadas con las de la perlita.

GLOSARIO

Ángulo diedro El que define la forma de una partícula de precipitado en la matriz. El ángulo diedro está determinado por las energías superficiales relativas.

Austenita Nombre dado a la estructura cristalina CCC del hierro.

Bainita Microconstituyente bifásico, el cual contiene ferrita y cementita, y que se forma en los aceros transformados isotérmicamente a temperaturas relativamente bajas.

Cementita Compuesto intermetálico Fe_3C duro y frágil que, cuando se dispersa apropiadamente, proporciona endurecimiento en los aceros.

Diagrama *TTT* Representación tiempo-temperatura-transformación, que describe el tiempo requerido a cualquier temperatura para que inicie y termine una transformación de fase. El diagrama *TTT* supone que durante la transformación la temperatura es constante.

Efecto de memoria de forma Habilidad de ciertos materiales para desarrollar microestructuras que, después de ser deformadas, pueden devolver al material su forma inicial, al momento de ser calentado.

Endurecimiento por envejecimiento Tratamiento térmico especial de endurecimiento por dispersión. Mediante un tratamiento por solución, un templado y un envejecimiento, se forma un precipitado coherente, que consigue un efecto sustancial de endurecimiento. También se conoce como endurecimiento por precipitación.

Energía de deformación del precipitado La requerida para permitir que un precipitado se ajuste en la matriz que lo rodea, durante la nucleación y el crecimiento del mismo.

Energía interfacial La asociada con los bordes o límites entre dos fases.

Envejecimiento artificial Recalentamiento de una aleación tratada por solución y templada a una temperatura por debajo de *solvus*, a fin de proporcionar la energía térmica necesaria para formar un precipitado.

Envejecimiento natural Formación de un precipitado coherente a partir de una aleación endurecible, tratada por solución y templada a temperatura ambiente, proporcionando endurecimiento óptimo.

Estructura Widmanstatten Precipitación de una segunda fase desde la matriz, cuando existe una relación cristalográfica preferencial entre el precipitado y las estructuras cristalinas de la matriz. A menudo en la estructura Widmanstatten se forman estructuras en forma de aguja o en forma de placas.

Ferrita Nombre dado a la estructura cristalina CC del hierro.

Martensita Fase metaestable formada en el acero y en otros materiales, mediante una transformación atérmica sin difusión.

Perlita Microconstituyente laminar de dos fases que contiene ferrita y cementita, formado en aceros enfriados de manera normal o transformados isotérmicamente a temperaturas relativamente altas e inferiores al punto de transformación eutectoide.

Precipitado coherente Fase cuya estructura cristalina y arreglo atómico tiene una relación continua con la matriz de la cual se formó. El precipitado coherente proporciona un cambio adecuado del arreglo atómico dentro de la matriz y esto genera un excelente endurecimiento.

Relación de Avrami Regla que describe la fracción transformada en función del tiempo.

Revenido Tratamiento térmico a baja temperatura, utilizado para reducir la dureza de la martensita, al permitir que ésta empiece a descomponerse en las fases de equilibrio.

Solución sólida sobresaturada (α_{ss}) La formada al enfriar rápidamente un material de una fase a alta temperatura hacia una bifásica de baja temperatura, sin que la segunda fase se precipi-

te. Debido a que la fase templada contiene más elementos de aleación que el límite de solubilidad, queda sobresaturada en ese elemento.

Transformación atérmica La que ocurre cuando la cantidad de la transformación depende sólo de la temperatura y no del tiempo.

Transformación isotérmica La que ocurre cuando la cantidad de transformación a una temperatura en particular depende del tiempo permitido para que suceda.

Tratamiento por solución El primer paso en el tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento. La aleación se calienta por encima de la temperatura de *solvus*, para disolver cualquier segunda fase y producir una estructura homogénea de una sola fase.

Zonas de Guinier-Preston Diminutas agrupaciones de átomos que se precipitan de la matriz en las primeras etapas del proceso de endurecimiento por envejecimiento. Aunque las zonas GP son coherentes con la matriz, son demasiado pequeñas para conseguir un endurecimiento óptimo.

PROBLEMAS

11-1 Determine las constantes c y n de la ecuación 11-2 que describe la velocidad de cristalización del polipropileno a 140°C (figura 11-29).

11-2 Determine las constantes c y n de la ecuación 11-2 que describe la velocidad de recristalización del cobre a 135°C (figura 11-2).

11-3 Determine la energía de activación para la cristalización del polipropileno, utilizando las curvas de la figura 11-29.

11-4 (a) Recomiende un tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento artificial, para la aleación Cu-1.2% Be (figura 13-10). Incluya las temperaturas apropiadas.

(b) Compare la cantidad de precipitado γ_2 que se forma mediante envejecimiento artificial a 400°C con la que se forma por envejecimiento natural.

11-5 Suponga que es posible el endurecimiento por envejecimiento en el sistema Al-Mg (figura 13-3).

(a) Recomiende un tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento artificial para cada una de las aleaciones siguientes y

(b) compare la cantidad de precipitado β que se forma a partir de sugerencia de tratamiento para cada aleación.

(c) Un ensayo mecánico de las aleaciones después del tratamiento térmico revela que ha ocurrido poco endurecimiento. ¿Cuál de los requerimientos de endurecimiento por envejecimiento probablemente no se satisfizo?

(a) Al-4% Mg **(b)** Al-6% Mg **(c)** Al-12% Mg

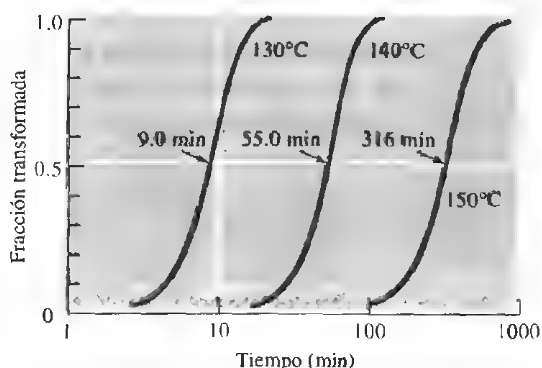


FIGURA 11-29 Efecto de la temperatura de la cristalización del polipropileno (para los problemas 11-1 y 11-3).

11-6 Una aleación Al-2.5% Cu se solubiliza, se templa y se sobreenvejece a 230°C, a fin de producir una microestructura estable. Si los precipitados esferoides θ que se forman tienen un diámetro de 9000 nm con una densidad de 4.26 g/cm^3, determine el número de partículas de precipitado por cm^3.

11-7 La figura 11-30 muestra un diagrama de fases hipotético. Determine si cada una de las aleaciones siguientes pudieran resultar buenos candidatos para endurecimiento por envejecimiento y explique su respuesta. Para aquellas aleaciones que pudieran ser buenos candidatos, describa el tratamiento térmico que se requiere, incluyendo las temperaturas recomendadas.

(a) A-10% B **(b)** A-20% B **(c)** A-55% B
(d) A-87% B **(e)** A-95% B

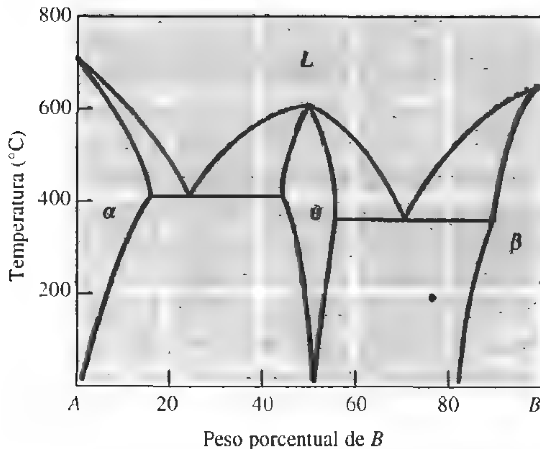


FIGURA 11-30 Diagrama de fases hipotético (para el problema 11-7).

11-8 La figura 11-1 muestra la curva sigmoidea de la transformación de la austenita. Determine las constantes *c* y *n* de la ecuación 11-2 para esta reacción. Al comparar esta figura con el diagrama *TTT* (figura 11-19) estime la temperatura a la cual ocurrió esta transformación.

11-9 Para una aleación Fe-0.35% C, determine
(a) la temperatura a la cual empieza por primera vez la austenita a transformarse al enfriarse,
(b) el primer microconstituyente que se forma,
(c) la composición y cantidad en cada fase presente a 728°C,
(d) la composición y cantidad de cada fase presente a 726°C y
(e) la composición y cantidad de cada microconstituyente presente a 726°C.

11-10 Para una aleación Fe-1.15% C, determine
(a) la temperatura a la cual la austenita empieza a transformarse al ser enfriada,
(b) el microconstituyente primario que se forma,
(c) la composición y cantidad de cada fase presente a 728°C,
(d) la composición y cantidad de cada fase presente a 726°C y
(e) la composición y cantidad de cada microconstituyente presente a 726°C.

11-11 Un acero contiene 8% cementita y 92% ferrita a temperatura ambiente. Estime el contenido de carbono en el acero. ¿Es este acero hipoeutectoide o hipereutectoide?

11-12 Un acero contiene 18% cementita y 82% ferrita a temperatura ambiente. Estime el contenido de carbono en el acero. ¿Es este acero hipoeutectoide o hipereutectoide?

11-13 Un acero contiene 18% perlita y 82% ferrita primaria a temperatura ambiente. Estime el contenido de carbono en el acero. ¿Es este acero hipoeutectoide o hipereutectoide?

11-14 Un acero contiene 94% perlita y 6% cementita primaria a temperatura ambiente. Estime el contenido de carbono en el acero. ¿Es este acero hipoeutectoide o hipereutectoide?

11-15 Un acero contiene 55% α y 45% γ a 750°C. Estime el contenido de carbono del acero.

11-16 Un acero contiene 96% γ y 4% Fe_3C a 800°C. Estime el contenido de carbono del acero.

11-17 Un acero se calienta hasta que se forma 40% austenita, con un contenido de carbono de 0.5%. Estime la temperatura y el contenido general del carbono del acero.

11-18 Un acero se calienta hasta que se forma 85% austenita, con un contenido de carbono de 1.05%. Estime la temperatura y el contenido general de carbono en el acero.

11-19 Determine la temperatura eutectoide, la composición de cada fase en la reacción eutectoide, y la cantidad de cada fase presente en el microconstituyente eutectoide, para los sistemas siguientes. Comente si espera que el microconstituyente eutectoide será dúctil o frágil.
(a) ZrO_2-CaO (figura 14-23)
(b) Cu-Al al 11.8% Al (figura 13-10)
(c) Cu-Zn al 47% Zn (figura 13-10)
(d) Cu-Be (figura 13-10)

11-20 Compare el espaciamiento interlaminar y el límite elástico cuando un acero con la composición eutectoide se transforma isotérmicamente en perlita a
(a) 700°C y
(b) 600°C.

11-21 Un acero con la composición eutectoide isotérmicamente transformado, se determina que tiene un límite elástico de 410 MPa. Estime
(a) la temperatura de transformación y
(b) el espaciamiento interlaminar en la perlita.

11-22 Determine la temperatura de transformación requerida y el microconstituyente si un acero eutectoide debe tener las durezas siguientes:

(a) HRC 38 **(b)** HRC 42 **(c)** HRC 48
(d) HRC 52

11-23 Describa la dureza y la microestructura de un acero eutectoide que ha sido calentado a 800°C durante una hora, templado a 350°C, mantenido así durante 750 segundos y, finalmente, templado a temperatura ambiente.

11-24 Describa la dureza y la microestructura en un acero con la composición eutectoide que ha sido calentado a 800°C, templado a 650°C, mantenido así durante 500 s y, finalmente, templado a temperatura ambiente.

11-25 Describa la dureza y la microestructura en un acero con la composición eutectoide que ha sido calentado a 800°C, templado a 300°C, mantenido así durante 10 s y, finalmente, templado a temperatura ambiente.

11-26 Describa la dureza y la microestructura en un acero con la composición eutectoide que ha sido calentado a 800°C, templado a 300°C, mantenido así durante 10 s, templado a temperatura ambiente y, a continuación, recalentado a 400°C, antes de finalmente ser enfriado de nuevo a temperatura ambiente.

11-27 Un acero que contiene 0.3% C se calienta a diversas temperaturas por encima de la temperatura eutectoide, se mantiene así durante 1 hora y finalmente se templa a temperatura ambiente. Utilizando la figura 12-2, determine la cantidad, composición y dureza de cualquier martensita que se haya formado cuando la temperatura de calentamiento sea:
(a) 728°C **(b)** 750°C **(c)** 790°C
(d) 850°C

11-28 Un acero que contiene 0.95% C se calienta a varias temperaturas por encima de la temperatura eutectoide, se mantiene durante una hora y entonces se templa a temperatura ambiente. Utilizando la figura 12-2 determine la cantidad y composición de cualquier martensita que se haya formado cuando la temperatura de calentamiento sea:
(a) 728°C **(b)** 750°C **(c)** 780°C
(d) 850°C

11-29 Una microestructura de un acero contiene 75% martensita y 25% ferrita; la composición de la martensita es 0.6% C. Utilizando la figura 12-2, determine
(a) la temperatura a partir de la cual el acero fue templado y
(b) el contenido de carbono del acero.

11-30 Una microestructura de un acero contiene 92% martensita y 8% Fe_3C; la composición de la martensita es 1.10% C. Utilizando la figura 12-2 determine
(a) la temperatura a partir de la cual se templó el acero y
(b) el contenido de carbono en el acero.

11-31 Un acero que contiene 0.8% C se templa para transformar toda su estructura en martensita. Estime el cambio volumétrico que ocurre, suponiendo que el parámetro de red de la austenita es 3.6 Å. Durante el templado ¿se expandirá o contraerá el acero?

11-32 Describa el tratamiento térmico completo requerido para producir un acero de composición eutectoide templado y revenido, con una resistencia a la tensión de por lo menos 125,000 psi. Incluya las temperaturas apropiadas del tratamiento.

11-33 Describa el tratamiento térmico completo requerido para producir un acero de composición eutectoide templado y revenido, con una dureza HRC menor a 50. Incluya las temperaturas apropiadas.

11-34 En las aleaciones eutécticas, generalmente el microconstituyente eutéctico es el continuo, pero en las estructuras eutectoides, el continuo normalmente es el microconstituyente primario. Mediante la descripción de los cambios que ocurren en cada reacción al reducir la temperatura, explique por qué esta diferencia es de esperarse.

11-35 Describa cómo los metales con memoria pudieran ser útiles en forma de placas, para colocarse quirúrgicamente alrededor de huesos rotos y así proporcionar una curación más rápida.

Problemas de diseño

11-36 Se desea colocar hojas de aluminio en el bastidor del piso 24 de un rascacielos. Para ello se utilizarían remaches fabricados de un aluminio endurecible por envejecimiento, pero éstos deben ser blandos y dúctiles a fin de que aprieten. Después de sujetar las láminas, los remaches deben resultar muy resistentes. Diseñe un método para producir, usar y endurecer los remaches.

11-37 Diseñe un proceso para producir un polímero de polipropileno con una estructura que sea 75% cristalina. La figura 11-29 proporcionará los datos apropiados.

11-38 Una ménsula de Al-Cu endurecida por envejecimiento se utiliza para sostener un pesado detector eléctrico en la parte exterior de un horno para fabricar acero. Las temperaturas pudieran exceder los 200°C. ¿Se trata de un buen diseño? Explique. De no ser así, diseñe una ménsula apropiada y explique por qué su elección es aceptable.

11-39 Se utiliza un proceso de soldadura por arco para unir un acero de composición eutectoide. Las velocidades de enfriamiento pueden ser muy altas después de la unión. Describa lo que ocurre en el área afectada por el calor de la soldadura y analice los problemas que pudieran presentarse. Diseñe un proceso de unión que pudiera minimizar esos problemas.

Las propiedades mecánicas de cada material se pueden predecir y controlar al comprender los enlaces atómicos, la organización atómica y los mecanismos de endurecimiento que se han analizado en secciones anteriores. Este hecho es particularmente evidente en los capítulos 12 y 13, donde ideas sobre endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por deformación y endurecimiento por dispersión se aplican a aleaciones ferrosas y no ferrosas.

El análisis de los materiales cerámicos y de los polímeros de los capítulos 14 y 15 enfatizan la importancia de los enlaces y organización atómicos. Las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos y los polímeros quedan explicadas en estos capítulos mediante mecanismos que no implican el movimiento de dislocaciones.



El diseño apropiado de los tratamientos térmicos le permite al ingeniero controlar la microestructura y las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas. En este ejemplo, el comportamiento polimórfico de la aleación no ferrosa de titanio permite que se formen placas α de titanio en una matriz de titanio β. La estructura en forma de placas interfiere con el crecimiento de grietas, mejorando, por tanto, la tenacidad a la fractura de la aleación. (*De* Metals Handbook, *Vol. 2, 10a Ed. ASM International, 1990.*)

Los materiales compuestos son incluso más difíciles de clasificar, en razón de sus muchos tipos y usos pretendidos, según se indica en el capítulo 16. Muchos compuestos están diseñados para proporcionar características especiales que van más allá de los métodos convencionales para controlar la relación estructura-propiedades. Materiales para construcción, como la madera y el concreto, que se describirán en el capítulo 17, son tipos especiales de materiales compuestos.

Frecuentemente nos encontramos que componentes y estructuras complejas están formadas por materiales provenientes de varios, o incluso de todos, estos grupos. Cada uno de estos conjuntos tiene su propia serie única de propiedades, que mejor se adapta a cada aplicación individual.

PARTE III

Materiales para ingeniería

CAPÍTULO 12
Aleaciones ferrosas

CAPÍTULO 13
Aleaciones no ferrosas

CAPÍTULO 14
Materiales cerámicos

CAPÍTULO 15
Polímeros

CAPÍTULO 16
Materiales compuestos

CAPÍTULO 17
Materiales para construcción

CAPÍTULO 12

Aleaciones ferrosas

12-1 Introducción

Las aleaciones ferrosas, que se basan en aleaciones de hierro y carbono, incluyen los aceros al bajo carbono, los aceros aleados y de herramientas, los aceros inoxidables y los *hierros fundidos*. Los aceros típicamente se producen de dos formas: refinando el mineral de hierro o reciclando chatarra de acero (figura 12-1).

Para la producción de acero primario, el mineral de hierro (óxido de hierro) se calienta en *un alto horno* en presencia de coque (carbono) y oxígeno. El carbono reduce el óxido de hierro a hierro en bruto líquido, produciendo monóxido de carbono y bióxido de carbono como subproductos. La piedra caliza, agregada para ayudar a eliminar impurezas, se funde produciendo escoria líquida. Dado que el hierro bruto líquido contiene cantidades muy grandes de carbono, se sopla oxígeno en el *horno de oxigenación o de aceración básico* para eliminar carbón excedente y producir acero líquido.

También se produce acero reciclando la chatarra del mismo metal. A menudo ésta se introduce en un *horno eléctrico de arco*, en el cual el calor la funde. Muchos aceros aleados y aceros especiales también se producen utilizando hornos eléctricos.

El acero líquido a veces se vacía directamente en moldes para producir fundiciones de acero terminadas; también se le permite solidificar en formas que posteriormente son procesadas por técnicas de conformado de metales como es el laminado o el forjado. En este último caso, el acero es vaciado en grandes lingoteras o se funde de manera continua en formas regulares (como se describe en la figura 8-18).

Los mecanismos de endurecimiento se aplican a las aleaciones ferrosas. En este capítulo se analizará el uso de la reacción eutectoide para controlar la estructura y propiedades de los aceros mediante tratamiento térmico y aleación. También se examinarán dos clases especiales de aleaciones ferrosas: los aceros inoxidables y los hierros fundidos.

12-2 Clasificación de los aceros

El diagrama de fases Fe-Fe_3C nos da la base para comprender el tratamiento y las propiedades de los aceros. El diagrama de fases, las fases y los microconstituyentes en los aceros se analizaron en el capítulo 11. El punto que divide los aceros de los hierros fundidos es 2.11% C, don-

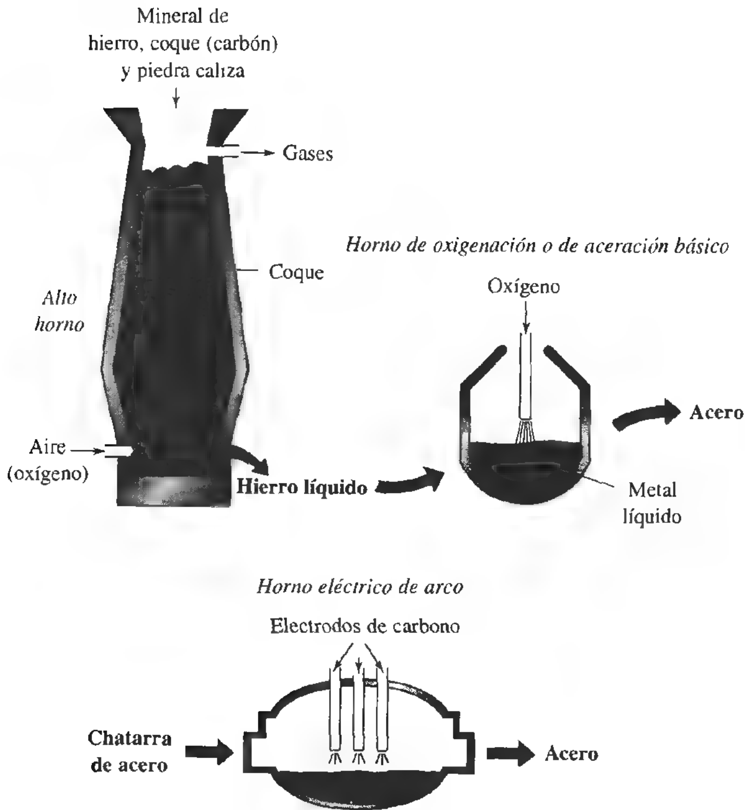


FIGURA 12-1 En un alto horno, el mineral de hierro se reduce utilizando coque (carbón) y aire para producir hierro bruto líquido. El alto contenido de carbono en el hierro bruto líquido se reduce mediante la introducción de oxígeno en el horno de oxigenación o de aceración básico para producir acero líquido. También se puede utilizar un horno eléctrico de arco para producir acero líquido mediante fundición de la chatarra.

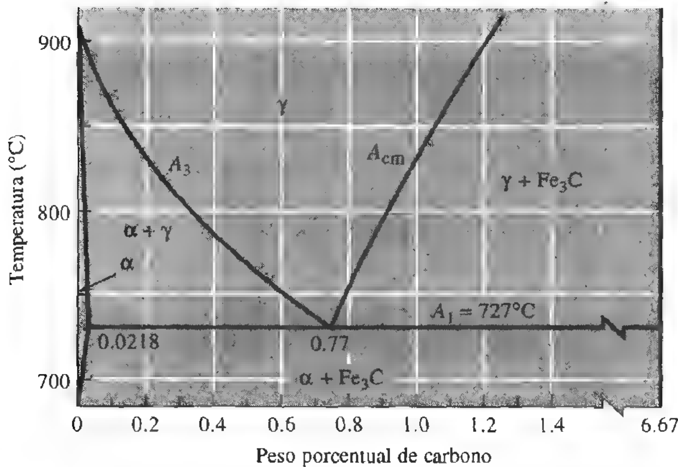


FIGURA 12-2 Porción eutectoide del diagrama de fases Fe-Fe_3C.

de se hace posible la reacción eutéctica. Para los aceros, será necesario concentrarse en la porción eutectoide del diagrama (figura 12-2) en el cual se identifican de manera especial las líneas de solubilidad y la isoterma eutectoide. El A_3 muestra la temperatura a la cual se inicia la formación de ferrita al enfriarse; el A_{cm} muestra la temperatura a la cual empieza a formarse la cementita y A_1 es la temperatura eutectoide.

Prácticamente todos los tratamientos térmicos de un acero se dirigen hacia la producción de una mezcla de ferrita y de cementita con una adecuada combinación de propiedades. La fi-

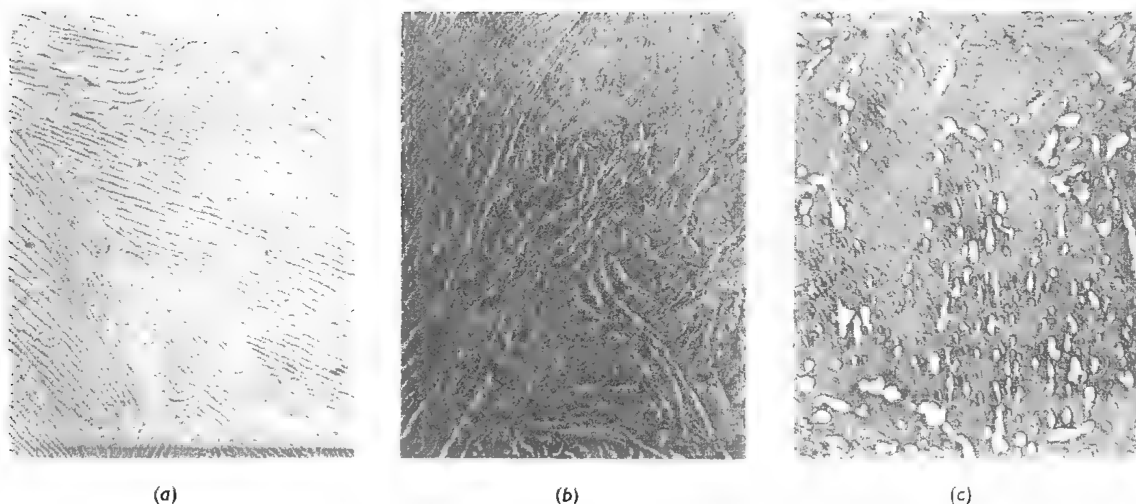


FIGURA 12-3 Microfotografías electrónicas de (a) perlita, (b) bainita y (c) martensita revenida, ilustrando las diferencias en tamaño y forma de la cementita en estos tres microconstituyentes (×7500). (*De* The Making, Shaping, and Treating of Steel, *10a Ed., Cortesía de Association of Iron and Steel Engineers.*)

TABLA 12-1 Composición de aceros AISI-SAE seleccionados

Número AISI-SAE	% C	% Mn	% Si	% Ni	% Cr	Otros
1020	0.18–0.23	0.30–0.60				
1040	0.37–0.44	0.60–0.90				
1060	0.55–0.65	0.60–0.90				
1080	0.75–0.88	0.60–0.90				
1095	0.90–1.03	0.30–0.50				
1140	0.37–0.44	0.70–1.00				0.08–0.13% S
4140	0.38–0.43	0.75–1.00	0.15–0.30		0.80–1.10	0.15–0.25% Mo
4340	0.38–0.43	0.60–0.80	0.15–0.30	1.65–2.00	0.70–0.90	0.20–0.30% Mo
4620	0.17–0.22	0.45–0.65	0.15–0.30	1.65–2.00		0.20–0.30% Mo
52100	0.98–1.10	0.25–0.45	0.15–0.30		1.30–1.60	
8620	0.18–0.23	0.70–0.90	0.15–0.30	0.40–0.70	0.40–0.60	0.15–0.25% V
9260	0.56–0.64	0.75–1.00	1.80–2.20			

gura 12-3 muestra los tres microconstituyentes de importancia, es decir las disposiciones de ferrita y de cementita que por lo general se buscan. La perlita es una mezcla laminar de ferrita y cementita. En la bainita, obtenida mediante la transformación de la austenita a gran subenfriamiento , la cementita es más redonda que en la perlita. La martensita revenida—mezcla en ferrita de una cementita muy fina y prácticamente redonda—, se forma al recalentar la martensita después de su formación.

Clasificaciones El AISI (American Iron and Steel Institute) y el SAE (Society of Automotive Engineers) tienen sistemas para clasificar los aceros (tabla 12-1) utilizando un número de cuatro o cinco dígitos. Los dos primeros números se refieren a los principales elementos de aleación presentes y los últimos dos o tres se refieren al porcentaje de carbono. Un acero AISI 1040 es al bajo carbono, con 0.40% C. Un acero SAE 10120 es al bajo carbono, conteniendo 1.20% C. Un acero AISI 4340 es aleado y contiene 0.40% C.

EJEMPLO 12-1 Diseñe un método para determinar el número AISI

Una herramienta de acero sin alear, utilizada para el maquinado de ruedas de aluminio para automóvil, se ha encontrado que funciona bien, pero los registros de compras se han perdido y no se conoce la composición del acero. La microestructura del metal es martensita revenida y, a partir de la microestructura, no se puede estimar su composición. Diseñe un tratamiento que le ayude a determinar el contenido de carbono en el acero.

SOLUCIÓN

No se tiene acceso a equipo que permitiría analizar directamente la composición química. Dado que toda la estructura del acero es martensita revenida muy fina, se puede efectuar un tratamiento térmico simple, para producir una estructura que pueda ser analizada con mayor facilidad. Esto se puede hacer de dos maneras distintas.

La primera es calentando el acero a una temperatura justo por debajo de la temperatura A_1 y mantenerlo ahí durante largo tiempo. El acero se sobrerreviene, formándose grandes esferas de Fe_3C en una matriz de ferrita. Se pueden entonces estimar las cantidades de ferrita y cementita y, utilizando la regla de la palanca, se calcula el contenido de carbono. Si con este procedimiento se mide 16% Fe_3C, el contenido del carbono es

$$\%\ Fe_3C = \frac{x - 0.0218}{6.67 - 0.0218} \times 100 = 16 \qquad \text{o} \qquad x = 1.086\%\ C$$

Un mejor procedimiento, sin embargo, es calentando el acero por encima de A_{cm} para que la estructura sea toda de austenita. Si entonces se enfría el acero lentamente, se transformará en perlita y en un microconstituyente primario. Si, al hacer esto, se estima que la estructura contiene 95% perlita y 5% Fe_3C primario, entonces

$$\%\ \text{perlita} = \frac{6.67 - x}{6.67 - 0.77} \times 100 = 95 \qquad \text{o} \qquad x = 1.065\%\ C$$

El contenido de carbono es del orden de 1.065 a 1.086%, lo que es consistente con un acero 10100.

En este procedimiento, se asume que los porcentajes en peso y en volumen de los microconstituyentes son iguales; lo que para los aceros esto es prácticamente cierto.

12-3 Tratamientos térmicos simples

Cuatro tratamientos térmicos simples, recocido intermedio, recocido normalizado y esferoidización, son de uso común para los aceros (figura 12-4). Estos tratamientos térmicos se utilizan para obtener uno de tres objetivos: (1) la eliminación del deformado en frío, (2) el control del endurecimiento por dispersión, o bien (3), para mejorar la maquinabilidad.

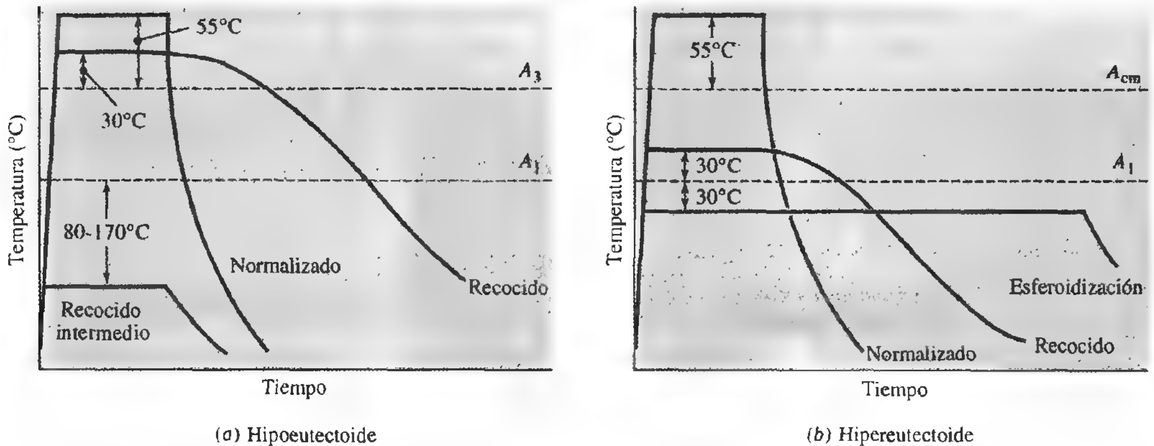


FIGURA 12-4 Resumen esquemático de los tratamientos térmicos simples para los aceros (a) hipoeutectoides y (b) hipereutectoides.

Recocido intermedio, eliminación del deformado en frío El tratamiento térmico de recristalización, utilizado para eliminar el efecto del deformado en frío en aceros con menos de 0.25% C se conoce como **recocido intermedio**. El recocido intermedio se efectúa de 80°C a 170°C, por debajo de la temperatura A_1.

Recocido y normalizado, seguido por endurecimiento por dispersión Los aceros se pueden endurecer por dispersión, controlando el tamaño de la perlita. El acero inicialmente se calienta para producir austenita homogénea, paso conocido como **austenitización**. El **recocido,** es decir un recocido completo permite que el acero se enfríe lentamente en el horno, produciendo perlita gruesa. El **normalizado** logra que el acero se enfríe más rápidamente, al aire, produciendo perlita fina. La figura 12-5 muestra las propiedades típicas obtenidas al recocer y normalizar aceros de bajo carbono.

Para recocer, se efectúa el austenitizado de los aceros hipoeutectoides a aproximadamente 30°C por encima de A_3, produciendo 100% γ. Sin embargo, la austenitización de un acero hipereutectoide se efectúa a aproximadamente 30°C por encima de A_1, produciendo austenita y Fe_3C; este proceso impide la formación de una película frágil y continua de Fe_3C en los límites de grano, que se formaría por un enfriamiento lento a partir de la región 100% γ. En ambos casos, el enfriamento lento en horno y una perlita gruesa proporcionan una resistencia mecánica relativamente baja y buena ductilidad.

Para el normalizado se efectúa el austenitizado a aproximadamente 55°C por encima de A_3 o de A_{cm}; después, el acero es sacado del horno y enfriado al aire. Este enfriamiento más rápido produce perlita fina, proporcionando una mayor resistencia mecánica.

Esferoidización, mejoramiento de la maquinabilidad Los aceros de alto carbono, que contienen gran cantidad de Fe_3C tienen características de maquinabilidad deficientes. Durante

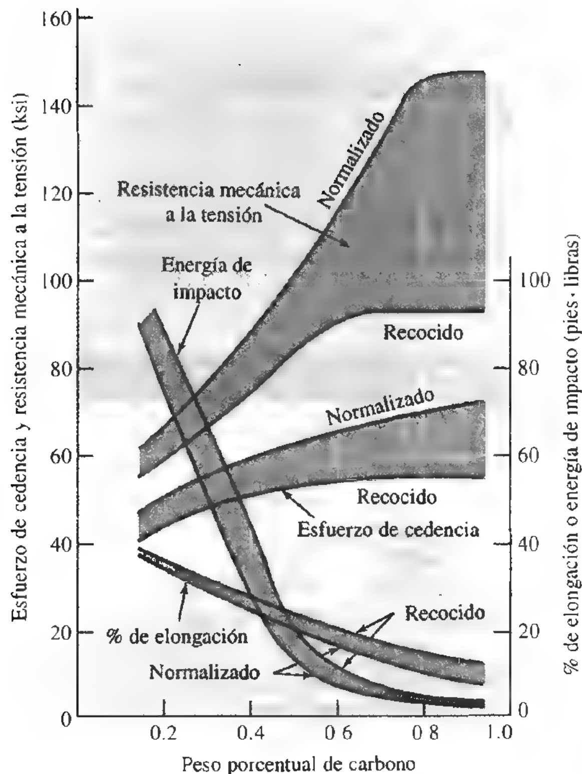


FIGURA 12-5 Efecto del carbono y del tratamiento térmico sobre las propiedades de los aceros al bajo carbono.

el tratamiento de *esferoidización*, que requiere varias horas a aproximadamente 30°C por debajo de A_1, el Fe_3C cambia a partículas esféricas grandes a fin de reducir la superficie de bordes. La microestructura, que se conoce como **esferoidita** tiene una matriz continua de ferrita blanda y maquinable (figura 12-6). Después del maquinado, se le da al acero un tratamiento térmico más complejo, para producir las propiedades requeridas. Una estructura similar ocurre cuando se hace el revenido de la martensita justo por debajo de A_1 durante periodos largos.

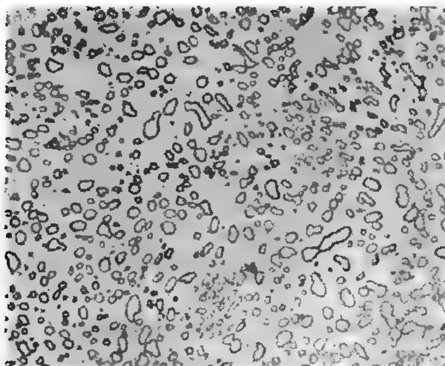


FIGURA 12-6 Microestructura de la esferoidita, con partículas de Fe_3C dispersas en una matriz de ferrita (×1850). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7 8a Ed., American Society for Metals, 1972.*)

EJEMPLO 12-2

Recomiende temperaturas para el recocido intermedio, el recocido, el normalizado y el esferoidizado de los aceros 1020, 1077 y 10120.

SOLUCIÓN

De la figura 12-2 encontramos las temperaturas críticas A_1, A_3 o A_{cm} de cada uno de los aceros. con base en dichas temperaturas, podemos especificar el tratamiento térmico.

	1020	1077	10120
Temperaturas críticas	A_1 = 727°C A_3 = 830°C	A_1 = 727°°C	A_1 = 727°C A_{cm} = 895°C
Recocido intermedio	727 – (80 a 170) = 557°C a 647°C	No se hace	No se hace
Recocido	830 + 30 = 860°C	727 + 30 = 757°C	727 + 30 = 757°C
Normalizado	830 + 55 = 885°C	727 + 55 = 782°C	895 + 55 = 950°C
Esferoidizado	No se hace	727 – 30 = 697°C	727 30 = 697°C

12-4 Tratamientos térmicos isotérmicos

El efecto de la temperatura de transformación sobre las propiedades de un acero 1080 (eutectoide) fue analizado en el capítulo 11. Conforme baja la temperatura isotérmica de transformación, la perlita se vuelve progresivamente más fina, antes de que en su lugar empiece a formarse bainita. A temperaturas muy bajas se obtiene martensita.

Revenido en la fase austenítica y recocido isotérmico El tratamiento térmico de transformación isotérmica, utilizado para la producción de la bainita se denomina **revenido en la fase austenítica** y simplemente consiste en la austenitización del acero, el templado a cierta temperatura por debajo de la nariz de la curva TTT y el mantenimiento de esa temperatura hasta que toda la austenita se transforme en bainita (figura 12-7).

El recocido y el normalizado normalmente se utilizan para controlar la finura de la perlita. Sin embargo, la perlita que se forma mediante un **recocido isotérmico** (figura 12-7) puede dar propiedades más uniformes, ya que las velocidades de enfriamiento y la microestructura obtenida durante el recocido y el normalizado varían a lo largo de la sección transversal del acero.

Efecto del carbono sobre el diagrama TTT Tanto para un acero hipoeutectoide como para un hipereutectoide, el diagrama TTT debe reflejar la posible formación de una fase primaria. En la figura 12-8 aparecen los diagramas de transformación isotérmicos para los aceros 1050 y 10110. El cambio más notable es la presencia de un "ala" que empieza en la nariz de la curva, volviéndose asintótica con la temperatura A_3 o con la temperatura A_{cm}. Dicha ala representa el tiempo de inicio de la ferrita (F_s) en los aceros hipoeutectoides o el tiempo de inicio de la cementita (C_s) en los hipereutectoides.

Cuando un acero 1050 se austenitiza, se templa y se mantiene entre A_1 y A_3, la ferrita primaria se nuclea y crece; finalmente, resultan cantidades en equilibrio de ferrita y de austenita.

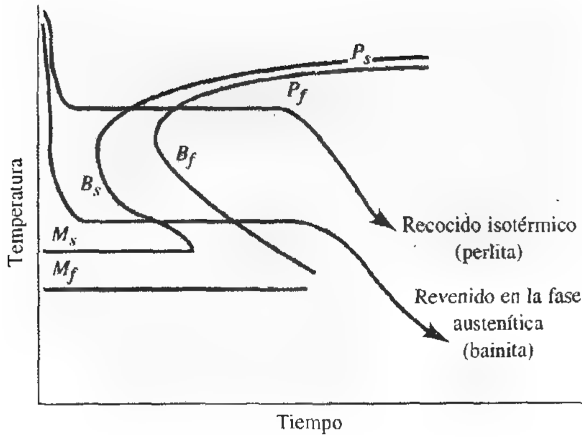
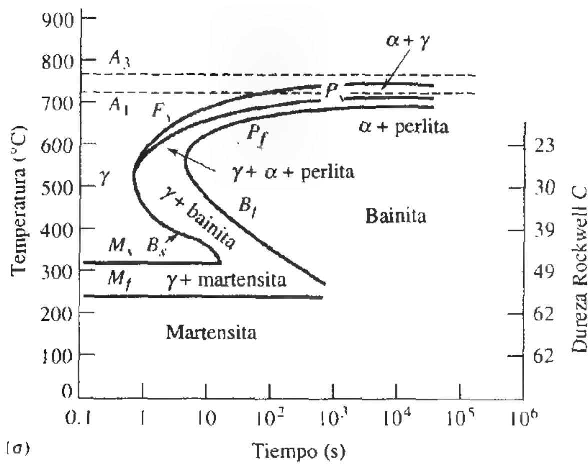


FIGURA 12-7 Tratamientos térmicos de revenido en la fase austenítica y de recocido isotérmico en un acero 1080.



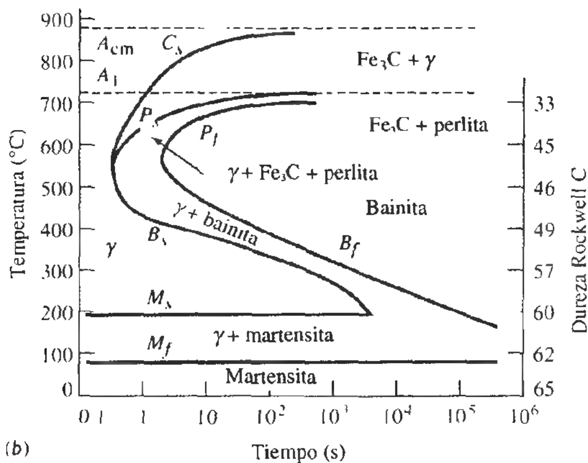


FIGURA 12-8 Diagramas TTT para un acero (a) 1050 y (b) 10110.

De manera similar, en un acero 10110 mantenido entre las temperaturas A_{cm} y A_1, la cementita primaria se nuclea y crece hasta su valor de equilibrio.

Si un acero austenitizado 1050 se templa entre las temperaturas de nariz y A_1, de nuevo la ferrita primaria se nuclea y crece hasta alcanzar el valor de equilibrio. El resto de la austenita entonces se convierte en perlita. Una situación similar, pero produciendo cementita y perlita primarias, ocurre para el acero hipereutectoide.

Si se templa por debajo de la nariz de la curva, sólo se formará bainita, independientemente del contenido de carbono en el acero.

EJEMPLO 12-3 Diseño de un tratamiento térmico para un eje

Se necesita un tratamiento térmico para producir una microestructura uniforme y una dureza HRC 23 en un eje de acero 1050.

SOLUCIÓN

Es posible encarar esta tarea de varias formas. Se podría austenitizar el acero y a continuación enfriarlo a una rapidez apropiada, ya sea por revenido o normalizado, para obtener la dureza correcta. Al hacer lo anterior, sin embargo, se verá que la estructura y la dureza varían desde la superficie hasta el centro del eje.

Un mejor procedimiento sería utilizar un tratamiento térmico isotérmico. De la figura 12-8, observará que se obtiene una dureza HRC 23 transformando austenita en una mezcla de ferrita y perlita en 600°C. De la figura 12-2, encontrará que la temperatura A_3 es 770°C. Por lo que el tratamiento térmico sería:

1. Austenitizar el acero a 770 + (30 a 55) = 825°C, manteniéndolo así quizás durante una hora y obteniendo 100% γ.
2. Templar el acero a 600°C y mantenerlo ahí por lo menos 10 segundos. Aproximadamente al 1.05 se empieza a precipitar la ferrita primaria de la austenita inestable. Después de 1.5 s empieza a crecer la perlita y, en aproximadamente 10 s, toda la austenita se ha transformado en ferrita y perlita. Ya con este tratamiento, los microconstituyentes presentes son:

$$\alpha \text{ primaria} = \frac{0.77 - 0.5}{0.77 - 0.0218} \times 100 = 36\%$$

$$\text{Perlita} = \frac{0.5 - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100 = 64\%$$

3. Enfriar al aire a la temperatura ambiente, conservando en equilibrio las cantidades de ferrita y perlita primarias. La microestructura y la dureza son uniformes debido al recocido isotérmico.

Interrupción de la transformación isotérmica Si se interrumpe el tratamiento térmico isotérmico se producen microestructuras complicadas. Por ejemplo, se puede austenitizar el acero 1050 (figura 12-9) α 800°C, templarlo a 650°C y mantenerlo durante 10 segundos (permitiendo que se forme algo de ferrita y perlita), y a continuación templarlo a 350°C manteniéndolo una hora (3600 s). Cualquier austenita inestable remanente antes del templado a 350°C se transformará en bainita. La estructura final será ferrita, perlita y bainita.

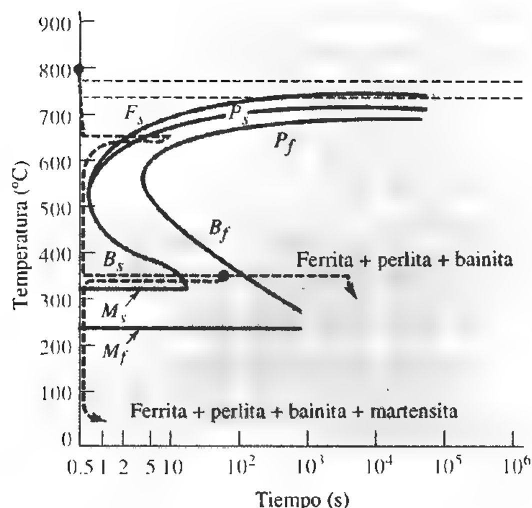


FIGURA 12-9 Producción de estructuras complicadas al interrumpir el tratamiento térmico isotérmico de un acero 1050.



FIGURA 12-10 "Plumas" oscuras de bainita, rodeadas por martensita color claro, obtenidas al interrumpir el proceso de transformación isotérmica (×1500). (*De* Metal Handbook, *Vol. 9, 9a Ed., American Society for Metals, 1985.*)

Se podría complicar aún más el tratamiento, interrumpiéndolo a 350°C después de un minuto (60 s) y templando. Cualquier austenita remanente después de 1 min a 350°C formará martensita. Ahora la estructura final contendrá ferrita, perlita, bainita y martensita. Nótese que cada vez que se cambie la temperatura se empezará a contar el tiempo desde cero.

La figura 12-10 muestra la estructura que se obtiene al interrumpir la transformación en bainita de un acero de 0.5% C templando la austenita remanente en martensita. Dado que estas complicadas mezclas de microconstituyentes originan propiedades impredecibles, estas estructuras rara vez se producen de manera intencional.

12-5 Tratamientos térmicos de templado y revenido

Es posible obtener una dispersión aún más fina del Fe_3C, si primero se templa la austenita para producir martensita y a continuación se reviene el material. Durante el revenido se formará una

mezcla íntima de ferrita y cementita procedente de la martensita, como se vio en el capítulo 11. El tratamiento de revenido controla las propiedades finales del acero (figura 12-11).

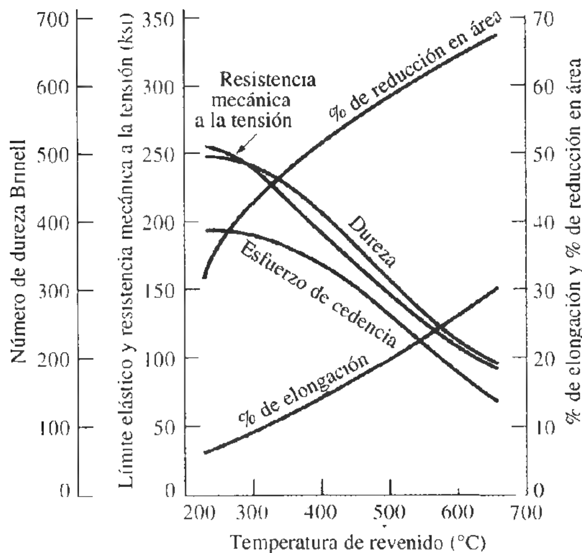


FIGURA 12-11 Efecto de la temperatura de revenido sobre las propiedades mecánicas de un acero 1050.

EJEMPLO 12-4 Diseño de un tratamiento de templado y revenido

Una flecha giratoria, que transmite la energía de un motor eléctrico está fabricada de un acero 1050. Su límite elástico debe ser por lo menos de 145,000 psi, pero además también debe tener mínimo un 15 por ciento de elongación, a fin de que sea tenaz. Diseñe un tratamiento térmico para producir este componente.

SOLUCIÓN

No se puede obtener esta combinación de propiedades recociendo o normalizando (figura 12-5). Sin embargo, un tratamiento térmico por templado y revenido produce una microestructura que puede conseguir a la vez resistencia y tenacidad. La figura 12-11 muestra que el límite elástico excederá los 145,000 psi, si se reviene el acero por debajo de 460°C, en tanto que la elongación será mayor del 15 por ciento si el revenido se efectúa por encima de 425°C. La temperatura A_3 para el acero es de 770°C. Un tratamiento térmico posible sería:

1. Austenitizar por encima de la temperatura A_3 a 770°C durante una hora. Una temperatura apropiada pudiera ser 770 + 55 = 825°C.
2. Templar rápidamente a temperatura ambiente. Dado que el M_f es aproximadamente 250°C, se formará martensita.
3. Efectuar un revenido, calentando el acero a 440°C. Normalmente, si la flecha de acero no es demasiado gruesa será suficiente una hora.
4. Enfríe a temperatura ambiente.

Austenita retenida Cuando se forma martensita a partir de la austenita ocurre una gran expansión volumétrica. Durante el templado, conforme se van formando las placas de martensi-

ta, éstas rodean y aíslan pequeños depósitos de austenita (figura 12-12), que se deforman para acomodar la martensita de menor densidad. Sin embargo, para que se transformen los depósitos restantes de austenita, deberá deformarse la martensita circundante. Dado que la martensita es fuerte y se opone a la transformación, la martensita existente o se fractura o bien, la austenita se queda atrapada en la estructura como **austenita retenida**.

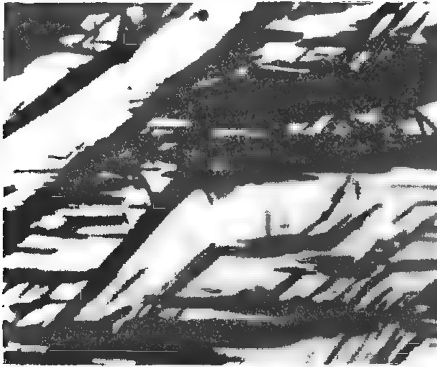


FIGURA 12-12 Austenita retenida (blanca) atrapada entre agujas de martensita (negras) (×1000). (*De* Metals Handbook, *Vol. 8, 8a. Ed., American Society for Metals, 1973.*)

La austenita retenida puede resultar un problema grave. La martensita se ablanda y se hace más dúctil con el revenido, después del cual, la austenita retenida se enfría por debajo de las temperaturas M_s y M_f transformándose en martensita, ya que **la martensita revenida** que la rodea sí puede deformarse. Pero ahora el acero contiene más martensita dura y frágil. Pudiera ser necesario un segundo paso de revenido para eliminar la martensita que se ha formado a partir de la austenita retenida.

Éste es un problema para los aceros al alto carbono. Las temperaturas de inicio y terminación de la martensita se reducen al aumentar el contenido de carbono (figura 12-13). Para producir una estructura total de martensita, los aceros de alto carbono deben ser refrigerados.

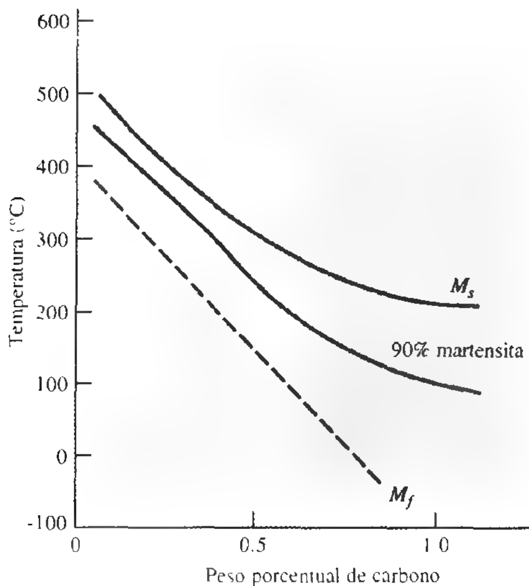


FIGURA 12-13 En los aceros al bajo carbono, al aumentar el carbono se reducen las temperaturas M_s y M_f.

Esfuerzos residuales y agrietamiento También con el cambio de volumen se producen esfuerzos residuales. La superficie del acero templado se enfría rápidamente, transformándose en martensita. Cuando posteriormente la austenita del centro se transforma, la superficie dura queda en tensión, mientras que el centro se comprime. Si los esfuerzos residuales exceden el límite elástico, en la superficie se forman **grietas de templado** (figura 12-14). Sin embargo, si primero se enfría justo por encima de M_s y se mantiene así hasta que en todo el acero la temperatura sea igual, un templado posterior permitirá que se transforme en martensita casi al mismo tiempo. Este tratamiento térmico se conoce como **templado arriba de M_s** (figura 12-15).

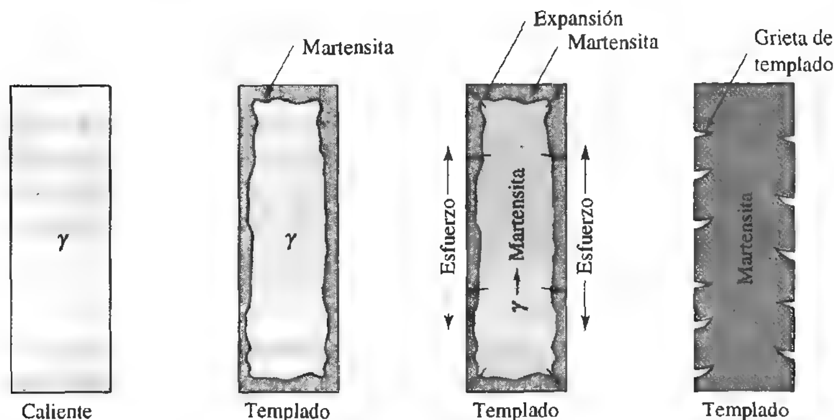


FIGURA 12-14 Formación de grietas de templado causadas por esfuerzos residuales producidos durante el templado. La figura ilustra el desarrollo de esfuerzos, al transformarse la austenita en martensita durante el enfriamiento.

Rapidez de templado Al utilizar el diagrama TTT, se asume que es posible enfriar desde la temperatura de austenitizado, hasta la temperatura de transformación de manera instantánea. Dado que esto no es cierto, es probable que durante el templado se formen microconstituyen-

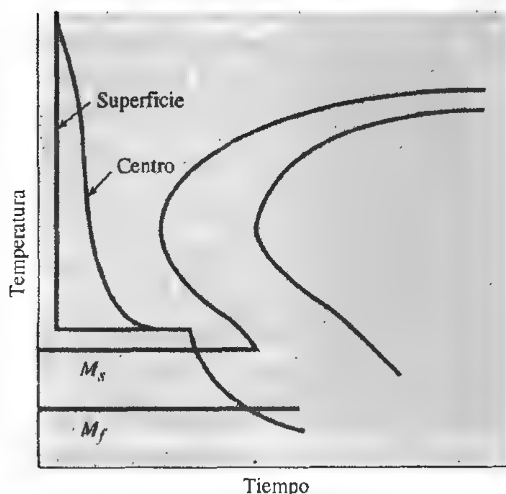


FIGURA 12-15 Tratamiento térmico por templado arriba de M_s, diseñado para reducir esfuerzos residuales y grietas de templado.

tes no deseables. Por ejemplo, se puede formar perlita al enfriarse el acero más allá de la nariz de la curva, particularmente si el tiempo de la nariz es menor de un segundo en aceros de bajo carbono.

La velocidad a la cual se enfría el acero durante el templado depende de varios factores. Primero, la superficie de la pieza se enfría siempre más aprisa que el centro. Además, conforme el tamaño de la pieza aumenta, es menor la rapidez de enfriamiento en cualquiera de sus partes. Finalmente, la velocidad de enfriamiento depende de la temperatura y de las características térmicas del medio usado para el temple (tabla 12-2). Por ejemplo, el temple en aceite produce un coeficiente H menor, es decir, una rapidez menor de enfriamiento que se templa en agua o en salmuera.

TABLA 12-2 Coeficiente H, es decir severidad del templado, para diversos medios de templado.

Medio	Coeficiente H	Rapidez de enfriamiento en el centro de una barra de 1 plg (°C/s)
Aceite (sin agitar)	0.25	18
Aceite (agitado)	1.0	45
H_2O (sin agitar)	1.0	45
H_2O (agitada)	4.0	190
Salmuera (sin agitar)	2.0	90
Salmuera (agitada)	5.0	230

Diagramas de transformación de enfriamiento continuo Se puede desarrollar un diagrama de transformación de enfriamiento continuo (TEC) determinando las microestructuras producidas en un acero a varias velocidades de enfriamiento. La curva TEC para un acero 1080

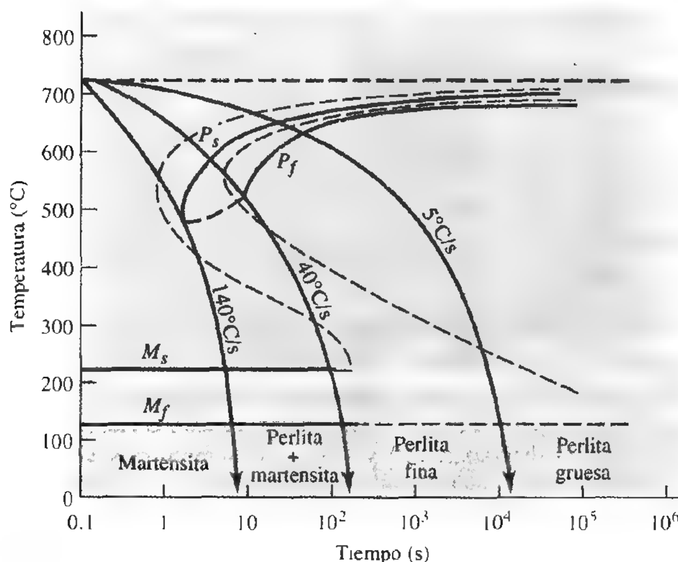


FIGURA 12-16 Diagrama TEC (líneas sólidas) para un acero 1080 en comparación con el diagrama TTT (líneas punteadas).

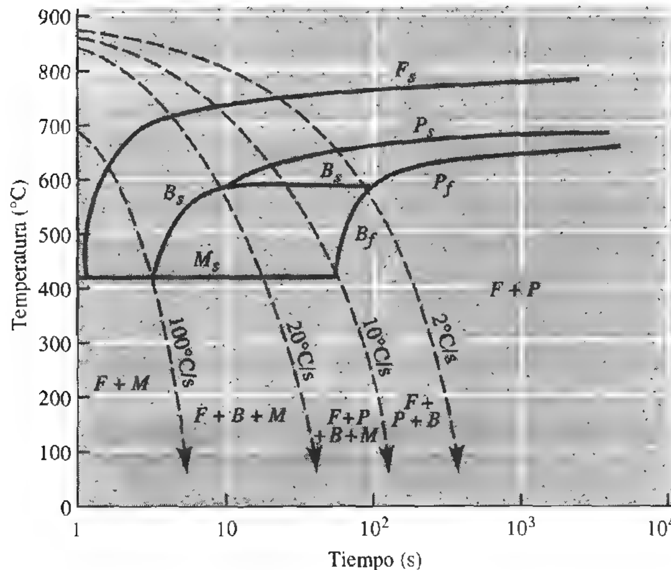


FIGURA 12-17 Diagrama TEC para una baja aleación, acero 0.2% C.

aparece en la figura 12-16. El diagrama TEC difiere del diagrama TTT (figura 11-19) en que se requiere más tiempo para iniciar las transformaciones y en que no se observa región de bainita.

Si se enfría un acero 1080 a 5°C/s, el diagrama TEC dice que se obtendrá ferrita gruesa; se ha recocido el acero. Si se enfría a 35°C/s se obtendrá perlita fina, tratándose de un tratamiento térmico de normalizado. El enfriamiento a 100°C/s permite la iniciación de perlita, pero la reacción no es completa y la austenita restante se transforma en martensita. Se obtiene 100 por ciento martensita y, por tanto, existen las condiciones para efectuar un tratamiento térmico por templado y revenido, sólo si se enfría a una velocidad superior a 140°C/s. Otros aceros, como el de bajo carbono de la figura 12-17, tienen diagramas TEC más complicados.

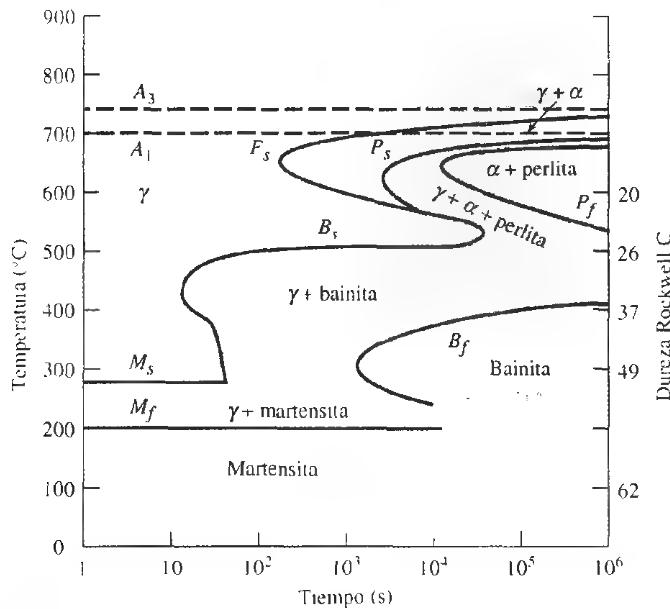
12-6 Efecto de los elementos de aleación

Los elementos de aleación se agregan a los aceros para (a) proporcionar endurecimiento por solución sólida de la ferrita, (b) causar la precipitación de carburos de aleación en vez de Fe_3C, (c) mejorar la resistencia a la corrosión y otras características especiales del acero y (d) mejorar la templabilidad. La mejoría en esta última propiedad, es de máxima importancia en aleados y para herramienta.

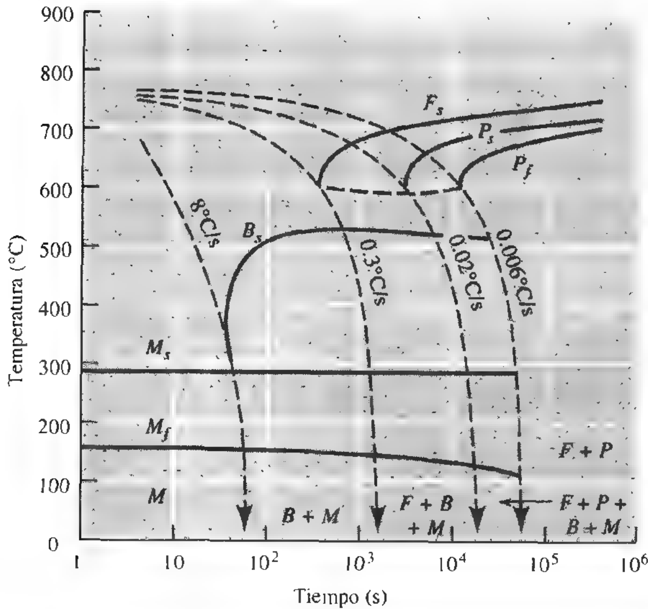
Templabilidad En los aceros de bajo carbono, la nariz de la curva TTT y TEC ocurre en tiempos muy cortos; por lo que, para producir sólo martensita, se requieren velocidades de enfriamiento muy rápidas. En secciones de acero delgadas, el templado rápido produce distorsión y grietas. En aceros gruesos no es posible producir martensita. Todos los elementos comunes de aleación en el acero desplazan los diagramas TTT y TEC hacia tiempos más prolongados, lo que nos permite obtener pura martensita, incluso en secciones gruesas a velocidades de enfriamiento más lentas. La figura 12-18 muestra las curvas TTT y TEC para un acero 4340.

La **templabilidad** se refiere a la facilidad con la cual se forma martensita. Los aceros al bajo carbono tienen baja templabilidad, solamente velocidades de enfriamiento muy altas producen sólo martensita. Los aceros aleados tienen alta templabilidad e, incluso, el enfriamiento al

aire produce martensita. La templabilidad no se refiere a la dureza del acero. Un acero de bajo carbono y de alta aleación puede formar martensita fácilmente, pero debido a su bajo contenido de carbono dicha martensita no es dura.



(a)



(b)

FIGURA 12-18 Curvas (a) TTT y (b) TEC para un acero 4340.

Efecto en el diagrama de fases Cuando al acero se le añaden elementos de aleación, se altera el diagrama de fases binario Fe-Fe_3C (figura 12-19). Los elementos aleantes reducen el contenido de carbono la cual ocurre la reacción eutectoide y modifica las temperaturas A_1, A_3, y A_{cm}

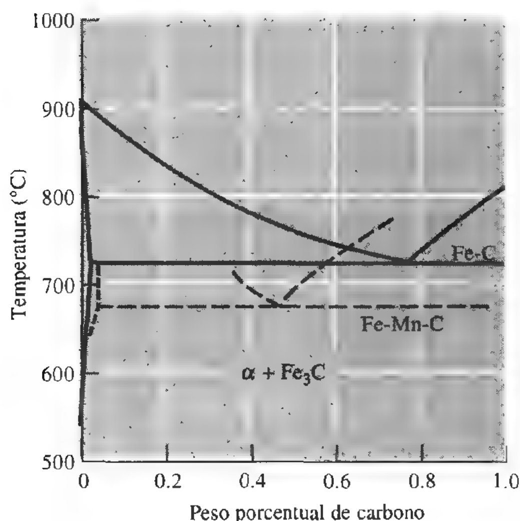


FIGURA 12-19 Efecto de 6% manganeso en la porción eutectoide del diagrama de fases Fe-Fe_3C.

Un acero que contenga solamente 0.06% C es hipoeutectoide y funcionaría a 700°C sin formar austenita; este mismo acero con 6% Mn, es hipereutectoide y se forma la austenita a 700°C.

Forma del diagrama TTT Los elementos de aleación pueden introducir una región de tipo "ensenada" en el diagrama TTT, como en el caso del acero 4340 (figura 12-18). Esta región de ensenada se usa como base para el tratamiento termomecánico que se conoce como **ausformado**. Un acero puede ser austenitizado, templado hacia la región de la ensenada, deformado plásticamente y, finalmente, templado para producir martensita (figura 12-20).

Revenido Los elementos de aleación reducen la rapidez del revenido, en comparación con aceros de bajo carbono (figura 12-21). Este efecto puede permitir a los aceros de aleación funcionar mejor a temperaturas mayores que los aceros de bajo carbono.

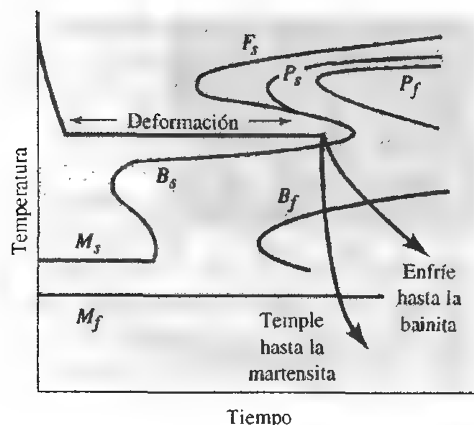


FIGURA 12-20 Cuando los elementos de aleación introducen una región de ensenada en el diagrama TTT, se puede ausformar el acero.

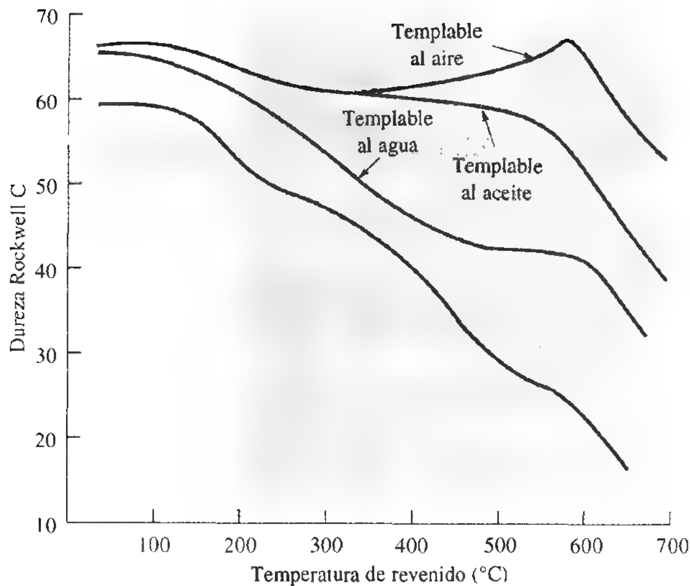


FIGURA 12-21 Efecto de los elementos de aleación en las curvas de revenido de los aceros. El acero templable al aire muestra un pico de endurecimiento secundario.

12-7 Aplicación de la templabilidad

Para muchos aceros no existen los diagramas TEC. En su lugar, para comparar la templabilidad de los aceros, se utiliza la **prueba Jominy** (figura 12-22). Una barra de acero de 4 plg de longitud y de una 1 plg de diámetro es austenitizada, puesta en un soporte y rociada en uno de sus extremos con agua. Esto produce todo un rango de velocidades de enfriamiento, muy rápido en el extremo templado, y en el opuesto, el tiempo es prácticamente el de enfriamiento al aire. Después de la prueba, se hacen mediciones de dureza a lo largo de la muestra y se grafican, a fin de ob-

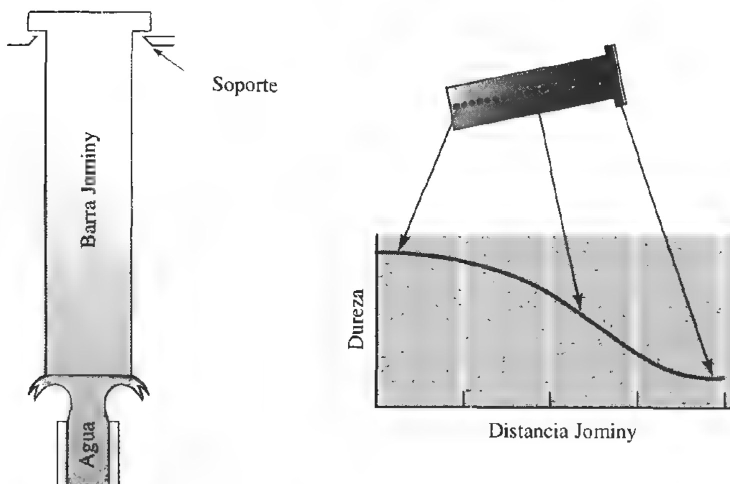


FIGURA 12-22 Prueba Jominy para la determinación de la templabilidad de un acero.

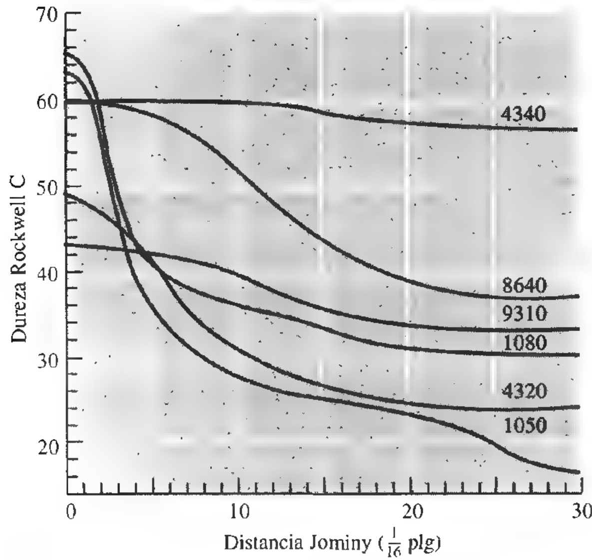


FIGURA 12-23 Curvas de templabilidad para varios aceros.

tener una **curva de templabilidad** (figura 12-23). La distancia desde el extremo templado es la **distancia Jominy** y está relacionada con la velocidad de enfriamiento (tabla 12-3).

Virtualmente cualquier acero se transforma en martensita en el extremo templado. Por tanto, la dureza a una distancia Jominy = 0 queda determinada únicamente por el contenido de carbono del mismo. A distancias Jominy mayores, hay más probabilidad que se formen bainita o perlita en vez de martensita. Un acero de aleación con una templabilidad más alta (como el 4340) mantiene una curva de templabilidad bastante plana; un acero al bajo carbono (como el 1050) tiene una curva que cae con rapidez. La templabilidad se determina en primer término por el contenido de aleación del acero.

TABLA 12-3 Relación entre la rapidez de enfriamiento y la distancia Jominy.

Distancia Jominy (plg)	Rapidez de enfriamiento (°C/s)
$\frac{1}{16}$	315
$\frac{2}{16}$	110
$\frac{3}{16}$	50
$\frac{4}{16}$	36
$\frac{5}{16}$	28
$\frac{6}{16}$	22
$\frac{7}{16}$	17
$\frac{8}{16}$	15
$\frac{10}{16}$	10
$\frac{12}{16}$	8
$\frac{16}{16}$	5
$\frac{20}{16}$	3
$\frac{24}{16}$	2.8
$\frac{28}{16}$	2.5
$\frac{36}{16}$	2.2

En situaciones prácticas se pueden utilizar las curvas de templabilidad para seleccionar o remplazar aceros. El hecho de que dos aceros diferentes se enfríen a una misma velocidad si se templan en condiciones idénticas, ayuda a realizar este proceso de selección.

EJEMPLO 12-5 Diseño de un engrane resistente al desgaste

Un engrane fabricado de acero 9310, que en una posición crítica tiene una dureza al templado de HRC 40, se desgasta con excesiva rapidez. Las pruebas han mostrado que en ese punto crítico se requiere una dureza de templado de por lo menos HRC 50. Diseñe un acero que sería apropiado.

SOLUCIÓN

Se sabe que si diferentes aceros del mismo tamaño se templan bajo condiciones idénticas, sus velocidades de enfriamiento, es decir sus distancias Jominy, son iguales. De la figura 12-23, una dureza HRC 40 en un acero 9310 corresponde a una distancia Jominy de 10/16 plg (10°C/s). Si se asume una misma distancia Jominy, los otros aceros que se muestran en la figura 12-23 tienen las durezas siguientes en el punto crítico:

1050 HRC 28
1080 HRC 36
4320 HRC 31
8640 HRC 52
4340 HRC 60

Tanto el acero 8640 como el 4340 son apropiados. El 4320 tiene un contenido de carbono demasiado bajo para poder llegar a alcanzar HRC 50; los 1050 y 1080 tienen suficiente carbono, pero su templabilidad es demasiado baja. En la tabla 12-1, se observa que los aceros 86xx contienen menos elementos de aleación que los 43xx; por lo que el acero 8640 probablemente es menos costoso que el 4340, y pudiera ser la mejor elección.

■

En otra técnica simple, se utiliza la severidad del templado y la gráfica de Grossman (figura 12-24) para determinar la dureza en el *centro* de una barra redonda. El diámetro de la barra y el coeficiente H, es decir la severidad del templado de la tabla 12-2, dan la distancia Jominy en el centro de la barra. Entonces se podrá determinar la dureza a partir de la curva de templabilidad del acero (ejemplo 12-6).

EJEMPLO 12-6 Diseño de un proceso de templado

Diseñe un proceso de templado para producir una dureza mínima de HRC 40 en el centro de una barra de acero 4320 de 1.5 plg de diámetro.

SOLUCIÓN

En la tabla 12-2 se listan varios medios de templado. Se puede encontrar un coeficiente H aproximado para cada uno de ellos, a continuación utilizar la figura 12-24 y estimar la distancia de Jominy de una barra de 1.5 plg de diámetro en cada uno de dichos medios. Finalmente, es posible utilizar la curva de templabilidad (figura 12-23) para encontrar la dureza en el acero 4320. Los resultados se enlistan a continuación.

Los últimos tres métodos, que utilizan un medio de salmuera o agua agitada, son satisfactorios. Pudiera resultar más económico el templado en salmuera sin agitar, ya que no se requiere

el equipo adicional para agitar el baño de templado. Sin embargo, el H_2O es menos corrosiva que la salmuera de templado.

■

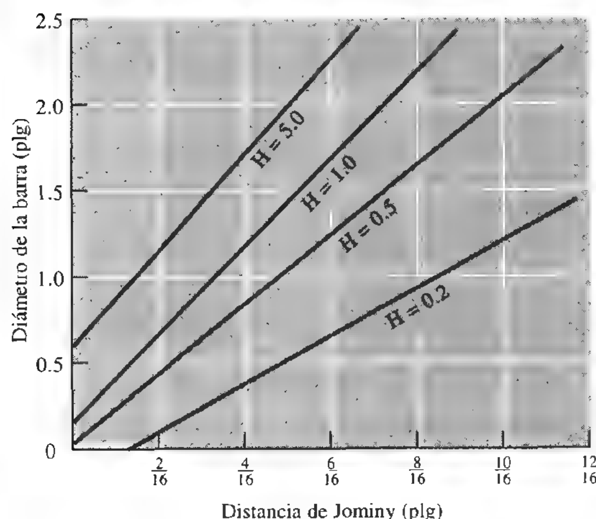


FIGURA 12-24 Gráfica de Grossman, utilizada para determinar la templabilidad en el centro de una barra de acero, para distintos medios de templado.

	Coeficiente H	Distancia Jominy	HRC
Aceite (sin agitar)	0.25	11/16	30
Aceite (agitado)	1.00	6/16	39
H_2O (sin agitar)	1.00	6/16	39
H_2O (agitada)	4.00	4/16	44
Salmuera (sin agitar)	2.00	5/16	42
Salmuera (agitada)	5.00	3/16	46

12-8 Aceros especiales

Existen muchas clases especiales de acero: los utilizados para herramientas, los de baja aleación y,alta resistencia; los microaleados; los de fase dual y aceros al níquel muy bajos en carbono.

Los **aceros para herramienta** son, por lo general, al alto carbono, y obtienen gran dureza mediante un tratamiento térmico de templado y revenido. Sus aplicaciones incluyen herramientas de corte para operaciones de maquinado, dados para fundición a presión, y para conformación, además de otros usos donde se requiere una combinación de gran resistencia, dureza, tenacidad y resistencia a la temperatura.

Los elementos de aleación mejoran la templabilidad y la estabilidad a alta temperatura de los aceros para herramienta. Los aceros templables al agua, como el 1095 deben ser templados con rapidez para producir martensita y también rápidamente ablandados, incluso a temperaturas relativamente bajas; los aceros templables en aceite forman martensita con mayor facilidad,

se revienen más lentamente pero aún así se ablandan a altas temperaturas. Los aceros templables al aire y los especiales para herramienta pueden endurecerse hacia la martensita al enfriarse al aire; además, estos aceros no se ablandan sino hasta llegar cerca de la temperatura A_1. De hecho, los aceros para herramienta de alta aleación pueden pasar a través de un **pico de endurecimiento secundario** cerca de 500°C al disolverse la cementita normal y al precipitarse carburos aleados duros (figura 12-21). Éstos son particularmente estables, resisten el crecimiento o la esferoidización y son importantes para establecer la resistencia a alta temperatura de estos aceros.

Los aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA) y los microaleados son aceros al bajo carbono, que contienen pequeñas cantidades de elementos de aleación. Los HSLA se clasifican con base en el esfuerzo de cedencia, con grados hasta de 80,000 psi; además contienen el mínimo de elementos de aleación para todavía obtener el esfuerzo de cedencia adecuado sin tratamiento térmico. En los microaleados, un procesamiento cuidadoso permite la precipitación de carburos y nitruros de Cb, V, Ti o Zr, lo que da endurecimiento por dispersión y un tamaño fino de grano.

Los aceros de fase dual tienen una distribución uniforme de ferrita y de martensita dispersa, la cual proporciona límites elásticos de 60,000 a 145,000 psi. Estos aceros al bajo carbono no contienen suficientes elementos de aleación para tener buena templabilidad mediante procesos de templado normales. Pero cuando se calienta el acero a la porción ferrita más austenita del diagrama de fases, la segunda se enriquece de carbono, lo que da la templabilidad necesaria. Durante el templado, sólo la porción de austenita se transformará en martensita (figura 12-25).

Los **aceros al níquel, de carbono, muy bajo** están altamente aleados. Son austenitizados y templados para producir una martensita blanda que contenga menos de 0.3% C. Cuando la martensita es envejecida a aproximadamente 500°C, se precipitan compuestos intermetálicos como el Ni_3Ti, el Fe_2Mo y el Ni_3Mo.

Muchos aceros también se recubren, usualmente para conseguir una buena protección contra la corrosión. El *acero galvanizado* está recubierto con una delgada película de zinc; el acero *emplomado* está recubierto con plomo y otros aceros se recubren con aluminio o estaño.

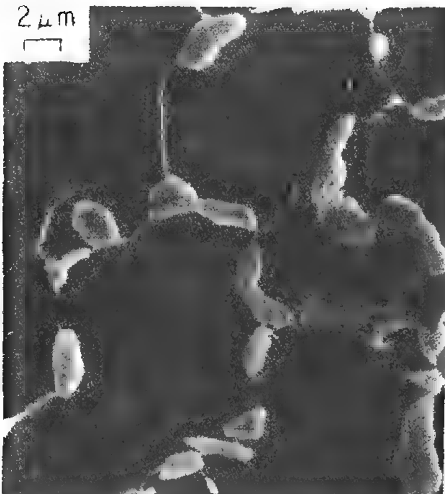


FIGURA 12-25 Microestructura de un acero de fase dual, mostrando islas de martensita clara en una matriz de ferrita (×2500). (*De G. Speich, "Physical Metallurgy of Dual-Phase Steels",* Foundamentals of Dual-Phases Steels, *The Metallurgical Society of AIME, 1981.*)

12-9 Tratamientos de superficies

Podemos, mediante un tratamiento térmico adecuado, producir una estructura dura y resistente en la superficie, de manera que se obtenga una excelente resistencia al desgaste y a la fatiga, pero que al mismo tiempo tenga un centro blando dúctil y tenaz, que proporcione una adecuada resistencia a la falla por impacto.

Calentamiento selectivo de la superficie Se podría empezar calentando rápidamente la superficie de un acero de medio carbono por encima de la temperatura A_3 (el centro se conservaría por debajo de A_1). Una vez templado el acero, el centro seguirá siendo una mezcla de ferrita y perlita blandas, en tanto que la superficie es de martensita (figura 12-26). La profundidad de la capa de martensita es la **profundidad de cementado.** El revenido produce la dureza necesaria en la superficie. Se puede proporcionar calor local a la superficie mediante llama de gas, una bobina de inducción, rayo láser o haz electrónico. Si así se desea es posible endurecer sólo áreas seleccionadas de la superficie, que estén más sujetas a falla debido a fatiga o a desgaste.

Carburizado y nitruración Para obtener una tenacidad aún mayor, se parte de un acero al bajo carbono. En el **carburizado**, se difunde el carbono desde la superficie del metal a una temperatura por encima de A_3 (figura 12-27). En la superficie se produce un alto contenido de carbono, debido a la rápida difusión y a la alta solubilidad del carbono en la austenita. Cuando el acero es a continuación templado y revenido, la superficie se convierte en una martensita templada al alto carbono, en tanto que el centro de ferrita se conserva blando y dúctil. El espesor de la superficie endurecida, de nuevo llamada profundidad de cementado, es mucho menor en los aceros carburizados que en los aceros endurecidos por llama o por inducción.

El nitrógeno consigue un efecto de endurecimiento similar al del carbono. En la cianuración, se sumerge el acero en un baño de cianuro líquido, que permite al carbono y al nitrógeno difundirse en el acero. En la carbonitruración, se genera un gas que contiene monóxido de carbono y amoniaco; el carbono y el nitrógeno se difunden en el acero. Finalmente, en la nitruración sólo el nitrógeno se difunde en la superficie a partir de un gas. La nitruración se efectúa por abajo de la temperatura A_1.

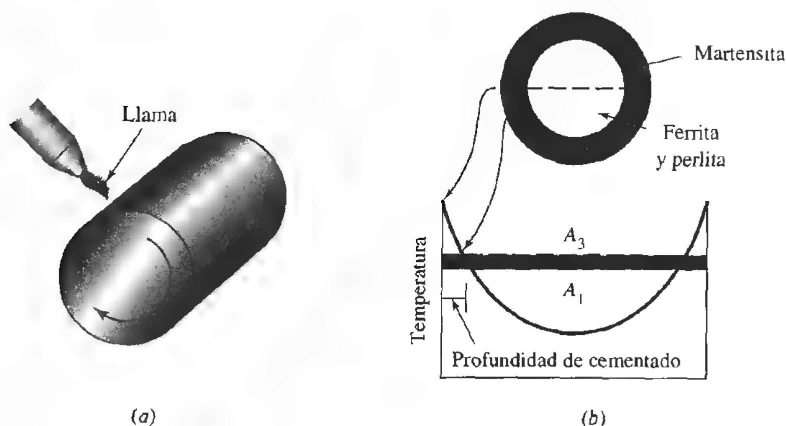


FIGURA 12-26 (a) Endurecimiento superficial mediante calentamiento localizado. (b) Sólo la superficie se calienta por encima de la temperatura A_1 y es templada para producir martensita.

En cada uno de estos procesos, se generan en la superficie esfuerzos residuales a la compresión, aportando una excelente resistencia a la fatiga, además de una buena combinación de dureza, resistencia y tenacidad.

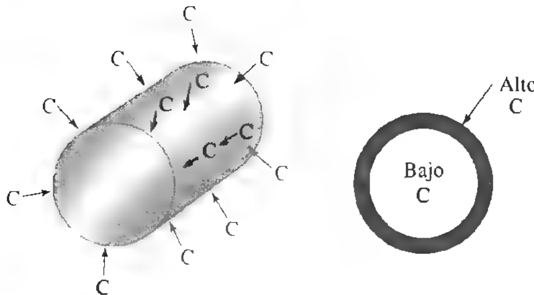


FIGURA 12-27 Carburizado de un acero al bajo carbono para producir una superficie de alto carbono resistente al desgaste.

EJEMPLO 12-7 Diseñe tratamientos de endurecimiento de la superficie para un tren de engranes

Diseñe los materiales y los tratamientos térmicos para eje y engranes impulsores automotrices (figura 12-28).

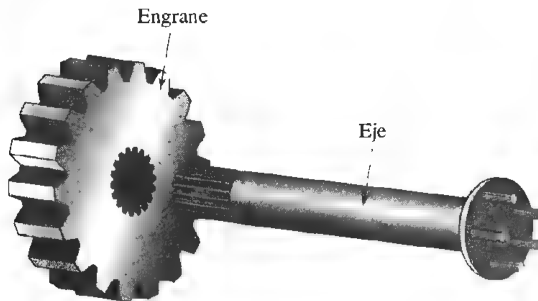


FIGURA 12-28 Eje y engrane (para el ejemplo 12-7).

SOLUCIÓN

Ambos componentes requieren buena resistencia a la fatiga. El engrane, además, deberá tener una dureza suficiente para evitar el desgaste y el eje debe poseer una buena resistencia general para soportar cargas de torsión y de flexión. Ambos componentes necesitan una alta tenacidad. Finalmente, dado que se fabricarán millones de estos componentes, deberán resultar económicos.

Los aceros aleados templados y revenidos proporcionan la combinación requerida de resistencia y tenacidad; sin embargo, los aceros de aleación son costosos. Un método alternativo para cada componente se describe a continuación.

El eje podría fabricarse a partir de un acero forjado 1050 que contenga una matriz de ferrita y de perlita. El eje podría ser endurecido superficialmente, quizás haciéndolo pasar a través de una bobina de inducción para calentar selectivamente la superficie por encima de la temperatura A_3 (aproximadamente 770°C). Después de que la bobina haya pasado cualquier punto en particular del eje, el interior frío de éste templará la superficie, convirtiéndola en martensita. El

revenido entonces ablanda la martensita para mejorar la ductibilidad. Esta combinación de contenido de carbono y tratamiento térmico llena nuestros requisitos. El acero de bajo carbono es poco costoso; el núcleo de ferrita y de perlita produce buena resistencia y tenacidad y, la superficie endurecida, una alta oposición a la fatiga y al desgaste.

El engrane está sujeto a condiciones de carga más severas, para las cuales el acero 1050 no proporciona tenacidad, dureza y resistencia suficientes al desgaste. En vez de ello, para el engrane se podría carburizar un acero 1010. El metal original contiene principalmente ferrita, con una buena ductilidad y tenacidad. Al efectuar un proceso de carburizado a gas por encima de la temperatura A_3 (aproximadamente 860°C), se introduce aproximadamente 1.0% C a muy poca profundidad en la superficie de los dientes del engrane. Este recubrimiento de alto carbono, que durante el templado se transforma en martensita, se reviene para controlar su dureza. Ahora se tiene tenacidad debida a la parte central de ferrita de bajo carbono; resistencia al desgaste, por la superficie al alto carbono y resistencia a la fatiga a causa de una superficie de alta resistencia con esfuerzos residuales a la compresión, generados durante la carburización. Además, el acero 1010 al bajo carbono es una materia prima económica, que fácilmente se forja a su forma prácticamente final antes del tratamiento térmico.

■

12-10 Soldabilidad del acero

Durante el proceso de soldadura, el metal más próximo al cordón de soldadura se calienta por encima de la temperatura A_1 y se forma austenita (figura 12-29). Durante el enfriamiento, la austenita en esta zona afectada por el calor se transforma en una estructura nueva, que depende de

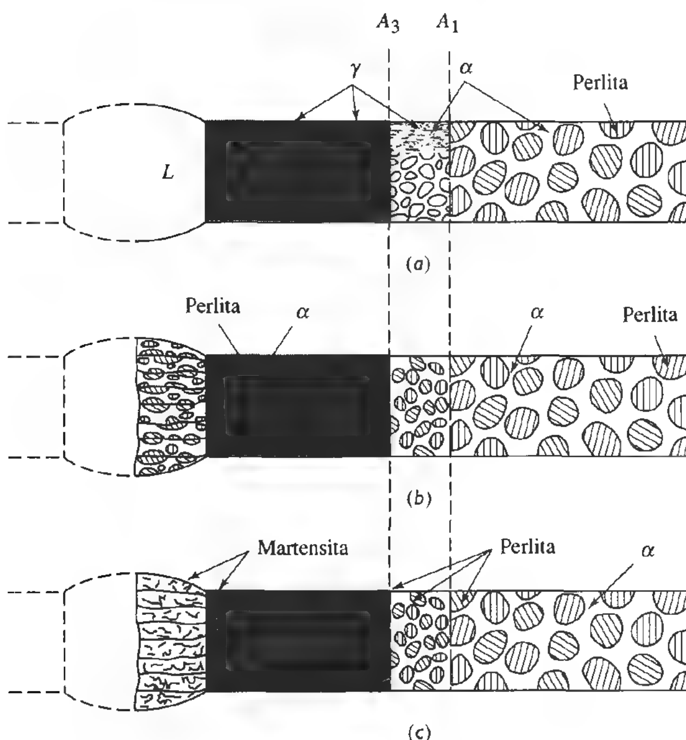


FIGURA 12-29 Desarrollo de una zona afectada por el calor en una soldadura: (a) Estructura a la máxima temperatura, (b) estructura después de enfriar en un acero de baja templabilidad y (c) estructura después del enfriamiento en un acero de alta templabilidad.

la rapidez de enfriamiento y del diagrama TEC del acero. Los aceros de bajo carbono tienen tan baja templabilidad, que las velocidades normales de enfriamiento rara vez producen martensita. Sin embargo, un acero aleado puede requerir un precalentamiento para reducir la rapidez de en friamiento o, por otro lado, un postcalentado para revenir la martensita que se haya formado.

Un acero originalmente templado y revenido presenta dos problemas durante la soldadura. Primero, la porción de la zona afectada por el calor por encima de A_1 puede formar martensita después de enfriarse. Segundo, una porción de la zona afectada por el calor por debajo de A_1 se podría sobrerrevenir. Normalmente, no se debería soldar un acero en su estado templado y revenido.

EJEMPLO 12-8

Compare las estructuras de las zonas afectadas por el calor en la soldadura de aceros 1080 y 4340, si la velocidad de enfriamiento de dicha zona es de 5°C/s.

SOLUCIÓN

De los diagramas TEC en las figuras 12-16 y 12-18, la velocidad de enfriamiento en la soldadura produce las estructuras siguientes:

1080: 100% perlita

4340: Bainita y martensita

La alta templabilidad del acero de aleación reduce su soldabilidad, permitiendo la formación de martensita y haciendo frágil la soldadura.

12-11 Aceros inoxidables

Los **aceros inoxidables** se seleccionan debido a su excelente resistencia a la corrosión. Todos los aceros inoxidables verdaderos contienen un mínimo de 12% Cr, lo que permite que se forme una delgada capa protectora de óxido de cromo al exponer el acero al oxígeno.

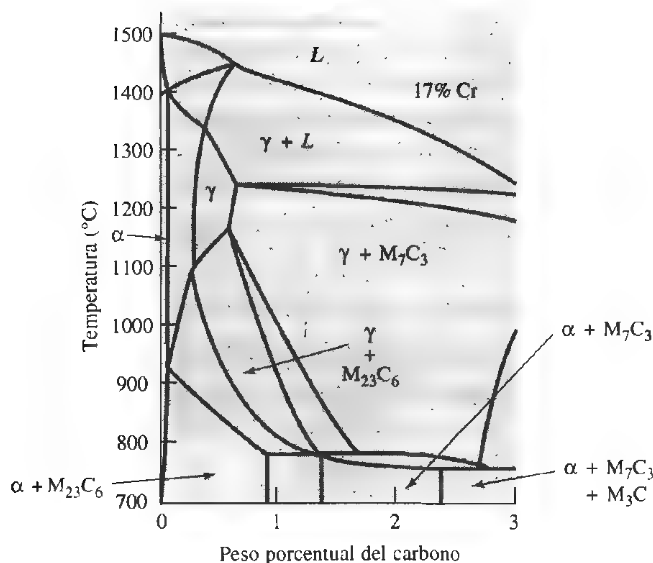
El cromo es también un *elemento estabilizador de la ferrita*. La figura 12-30(a) ilustra el efecto del cromo en el diagrama de fases hierro-carbono. El cromo hace que se contraiga la región de austenita, en tanto que la región de ferrita aumenta de tamaño. En composiciones de bajo carbono y alto cromo, la ferrita está presente como una sola fase por encima de la temperatura de *solidus*.

Existen varias clases de aceros inoxidables basados en estructura cristalina y mecanismo de endurecimiento. Las propiedades típicas se encuentran en la tabla 12-4.

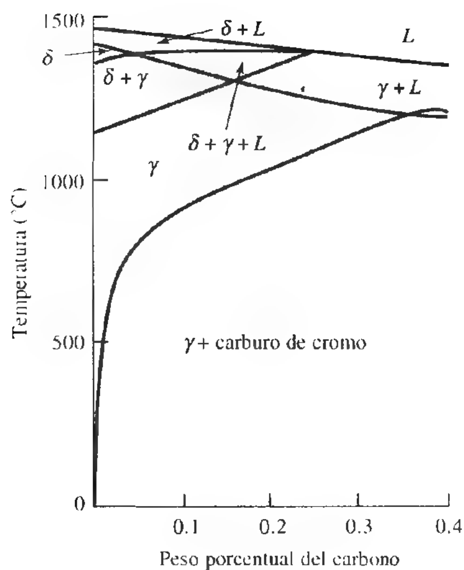
Aceros inoxidables ferríticos Los aceros inoxidables ferríticos contienen hasta 30% Cr y menos de 0.12% C. Debido su la estructura CC, los aceros inoxidables ferríticos tienen buena resistencia mecánica y una ductilidad moderada, derivadas del endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por deformación. Además tienen excelente resistencia a la corrosión, una conformabilidad moderada y son relativamente económicos.

Aceros inoxidables martensíticos De la figura 12-30(a) encontramos que una aleación 17% Cr-0.5% C calentada a 1200°C produce 100 por ciento austenita, que al templarse en aceite se transforma en martensita. A continuación la martensita es revenida para producir alta resistencia y dureza [figura 12-31(a)].

El contenido de cromo es por lo general menor del 17% Cr; de lo contrario, el campo de austenita se hace tan pequeño que se requiere un control muy estricto de la temperatura



(a)



(b)

FIGURA 12-30 (a) Efecto de 17% Cr sobre el diagrama de fases hierro-carbono. A bajo contenido de carbono, la ferrita es estable a todas las temperaturas. (b) Sección del diagrama de fases hierro-cromo-níquel-carbono a un 18% Cr-8% Ni constantes. A bajos contenidos de carbono, la austenita es estable a temperatura ambiente.

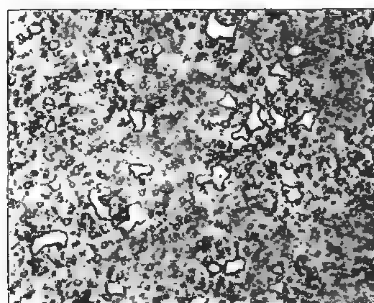
TABLA 12-4 Composiciones y propiedades típicas de los aceros inoxidables.

Acero	% C	% Cr	% Ni	Otros	Resistencia mecánica la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% elongación	Estado
Austenítico:								
201	0.15	17	5	6.5%Mn	95,000	45,000	40	Recocido
304	0.08	19	10		75,000	30,000	30	Recocido
					185,000	140,000	9	Deformado en frío
304L	0.03	19	10		75,000	30,000	30	Recocido
316	0.08	17	12	2.5% Mo	75,000	30,000	30	Recocido
321	0.08	18	10	0.4% Ti	85,000	35,000	55	Recocido
347	0.08	18	11	0.8% Nb	90,000	35,000	50	Recocido
Ferrítico:								
430	0.12	17			65,000	30,000	22	Recocido
442	0.12	20			75,000	40,000	20	Recocido
Martensítico:								
416	0.15	13		0.6% Mo	180,000	1 40,000	18	Templado y revenido
431	0.20	16	2		200,000	1 50,000	16	Templado y revenido
440C	1.10	17		0.7% Mo	285,000	275,000	2	Templado y revenido
Endurecimiento por precipitación:								
17-4	0.07	17	4	0.4% Nb	190,000	170,000	10	Endurecido por envejecimiento
17-7	0.09	17	7	1.0% Al	240,000	230,000	6	Endurecido por envejecimiento

de austenitizado del contenido de carbono. Bajas cantidades de cromo también permiten que varíe el contenido de carbono de aproximadamente 0.1% hasta 1.0%, lo que genera martensita con diferentes durezas. La combinación de dureza, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión hacen las aleaciones atractivas para usos como cuchillería de alta calidad, cojinetes y válvulas.

Aceros inoxidables austeníticos El níquel, un elemento estabilizador de la austenita, incrementa el tamaño del campo de austenita y al mismo tiempo prácticamente elimina la ferrita de las aleaciones hierro-cromo-carbono [figura 12-30(b)]. Si el contenido de carbono queda por debajo de 0.03%, no se forman carburos y el acero estará conformado prácticamente todo de austenita a temperatura ambiente. [Figura 12-31(b).]

Los aceros inoxidables austeníticos CCC tienen excelente ductilidad, conformabilidad y resistencia mecánica a la corrosión. La resistencia mecánica se obtiene mediante un endurecimiento por solución sólida y los aceros inoxidables austeníticos pueden deformarse en frío para obtener más resistencia que los ferríticos. Los aceros tienen excelentes propiedades al impacto a baja temperatura, puesto que no tienen temperatura de transición. Además, los inoxidables austeníticos no son ferromagnéticos. Desafortunadamente, el alto contenido de níquel y de cromo hacen que estas aleaciones sean costosas.


(a)


(b)

FIGURA 12-31 (a) Acero inoxidable martensítico conteniendo grandes carburos primarios y carburos pequeños formados durante el revenido (×350). (b) Acero inoxidable austenítico (×500). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7 y 8, 8a Ed., American Society for Metals, 1972,1973.*)

Aceros inoxidables endurecidos por precipitación (PH) Los aceros inoxidables endurecidos por precipitación (PH) contienen Al, Nb o Ta y deben sus propiedades a los endurecimientos por solución sólida, por deformación, por envejecimiento y por la transformación martensítica. El acero es calentado primero y después templado para inducir que la austenita se transforme en martensita. El recalentamiento permite tener precipitados como el Ni_3Al a partir de la martensita. Se obtienen altas propiedades mecánicas, incluso con bajos contenidos de carbono.

Aceros inoxidables dúplex En algunos casos, en la estructura de los aceros inoxidables se introducen de manera deliberada mezclas de fases. Mediante un control apropiado de la composición y del tratamiento térmico, se puede producir un **acero inoxidable dúplex**, que contenga aproximadamente 50 por ciento de ferrita y de austenita. Esta combinación proporciona un conjunto de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, conformabilidad y soldabilidad, que no se obtiene en ningún otro de los aceros inoxidables normales.

EJEMPLO 12-9 Diseño de una prueba para separar aceros inoxidables.

A fin de reciclar eficazmente chatarra de acero inoxidable, deseamos seleccionar el que tiene alto contenido de níquel y separarlo del de bajo níquel. Diseñe un método para ello.

SOLUCIÓN

Resulta tardado y costoso efectuar análisis químicos para cada porción de chatarra. Pudiera ser más económico clasificar con base en dureza; sin embargo, en razón de los distintos tipos de tratamientos como recocido, trabajo en frío o templado y revenido, la dureza pudiera no estar relacionada con la composición de los aceros.

Los de alto níquel son por lo general austeníticos, en tanto que los de bajo níquel son ferríticos o martensíticos. Un imán común y corriente resultaría atraído por los de bajo níquel, ferríticos y martensíticos, pero no será atraído por los aceros austeníticos con altos contenidos de níquel ferríticos y martensíticos. Para el proceso de separación se podría aceptar esta prueba magnética simple y poco costosa.

12-12 Transformaciones de fase en los hierros fundidos

Las **fundiciones o hierros** fundidos son aleaciones hierro-carbono-silicio que típicamente contienen de 2% a 4% C y de 0.5% a 3% Si, y que durante su solidificación experimentan la reacción eutéctica.

En la figura 12-32 **se muestra de manera esquemática** las microestructuras de cinco tipos importantes de hierros fundidos. La **fundición gris** contiene grafito en forma de hojuelas que causan baja resistencia y ductilidad. La **fundición blanca** es una aleación dura y frágil, con cantidades masivas de Fe_3C. La **fundición maleable**, que se forma por el tratamiento térmico del hierro blanco, produce nódulos de grafito. La **fundición dúctil** o **esferoidal** contiene partículas esferoidales de grafito, generadas durante la solidificación. **La fundición de grafito compacto** tiene grafito redondo, pero interconectado (en forma vermicular) también producido durante la solidificación.

Para comprender el origen de estos hierros fundidos se debe examinar el diagrama de fases, la solidificación y las transformaciones de fase de las aleaciones.

La reacción eutéctica en los hierros fundidos Con base en el diagrama de fases Fe-Fe_3C (líneas punteadas de la figura 12-33), la reacción eutéctica que ocurre en las aleaciones Fe-C a 1140°C es:



$$L \rightarrow \gamma + Fe_3C \quad (12\text{-}1)$$

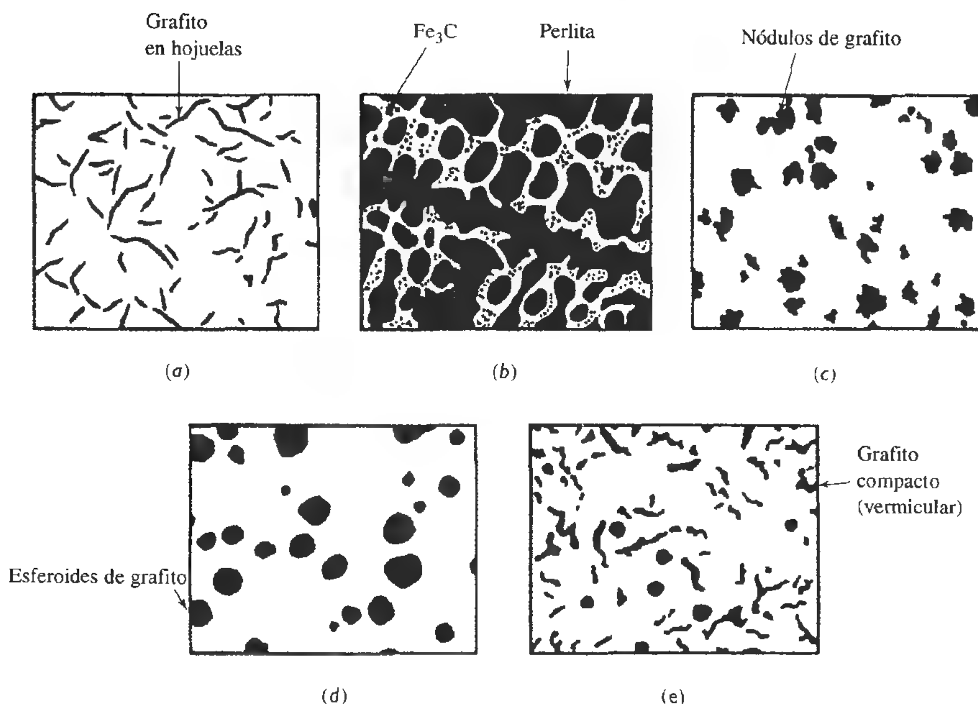


FIGURA 12-32 Dibujos esquemáticos de los cinco tipos de fundiciones: (a) Fundición gris, (b) hierro blanco, (c) fundición maleable (d) fundición dúctil y (e) fundición de grafito compacto.

Si se produce un hierro fundido utilizando sólo aleaciones hierro-carbono, esta reacción produce *hierro fundido blanco* con una microestructura compuesta de Fe_3C y perlita. El sistema $Fe\text{-}Fe_3C$ es, sin embargo, realmente un diagrama de fases metaestable. Bajo condiciones de equilibrio verdadero, la reacción eutéctica es:



$$L \rightarrow \gamma + \text{grafito} \qquad (12\text{-}2)$$

El diagrama de fases Fe-C aparece como líneas sólidas en la figura 12-33. Cuando ocurre la reacción eutéctica estable $L \rightarrow \gamma +$ grafito a 1146°C, se forma la fundición gris, la dúctil o la de grafito compacto.

En las aleaciones Fe-C el líquido se sobreenfría fácilmente 6°C (diferencia de temperatura entre las temperaturas eutécticas estable y metaestable) formándose hierro blanco. Al agregar aproximadamente 2 por ciento de silicio al hierro, se incrementa la diferencia de temperatura entre eutécticos, aumentando la tolerancia de subenfriamientos mayores y de más tiempo para que el grafito eutéctico estable se nuclee y crezca. El silicio es, por tanto, un estabilizador del grafito. Elementos como el cromo y el bismuto tienen un efecto opuesto y promueven la fundición blanca.

También se pueden introducir inoculantes, como las aleaciones FeSi, para promover la nucleación del grafito o se puede obtener más tiempo para su crecimiento al reducir la rapidez de enfriamiento de la fundición.

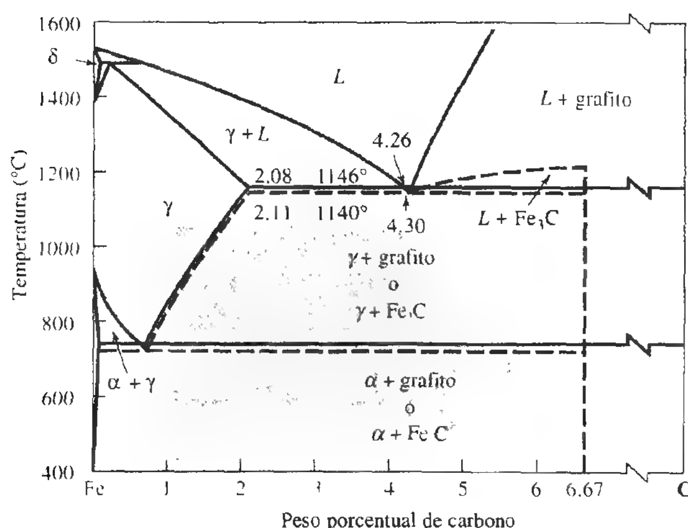


FIGURA 12-33 Diagrama de fases hierro-carbono, mostrando la relación entre los equilibrios estables hierro-grafito (líneas sólidas) y las reacciones metaestables hierro-cementita (líneas punteadas.)

El silicio también reduce la cantidad de carbono contenido en el eutéctico. Se puede tomar en consideración este efecto al definir el **equivalente de carbono** (EC):

$$\mathbf{EC} = \%\ \mathrm{C} + \frac{1}{3}\ \%\ \mathrm{Si} \qquad (12\text{-}3)$$

La composición eutéctica es siempre cercana a 4.3% EC. Un equivalente de carbono alto promueve el crecimiento del eutéctico de grafito.

La reacción eutectoide en los hierros fundidos La estructura de la matriz y las propiedades de cada tipo de hierro fundido están determinadas por la forma en que la austenita se transforma durante la reacción eutectoide. En el diagrama de fases Fe-Fe_3C utilizado para los aceros, la austenita se transformaba en ferrita y cementita, a menudo en forma de perlita. Sin embargo, el silicio también promueve la reacción eutectoide estable:



$$\gamma \rightarrow \alpha + \text{grafito} \tag{12-4}$$

Bajo condiciones de equilibrio, los átomos de carbono se difunden de la austenita hacia las partículas existentes de grafito, dejando atrás ferrita de bajo carbono.

El diagrama de transformación (figura 12-34) describe cómo se podría transformar la austenita durante un tratamiento térmico. El **recocido** (o enfriamiento en horno) del **hierro fundido** da una matriz ferrítica blanda. El normalizado, es decir el enfriamiento al aire, da una matriz perlítica. Los hierros fundidos también se pueden revenir en la fase austenítica para producir bainita, o se pueden templar hasta la martensita y luego revenir. El hierro dúctil revenido en la fase austenítica, con resistencias de hasta 200,000 psi se utiliza para engranes de alto rendimiento.

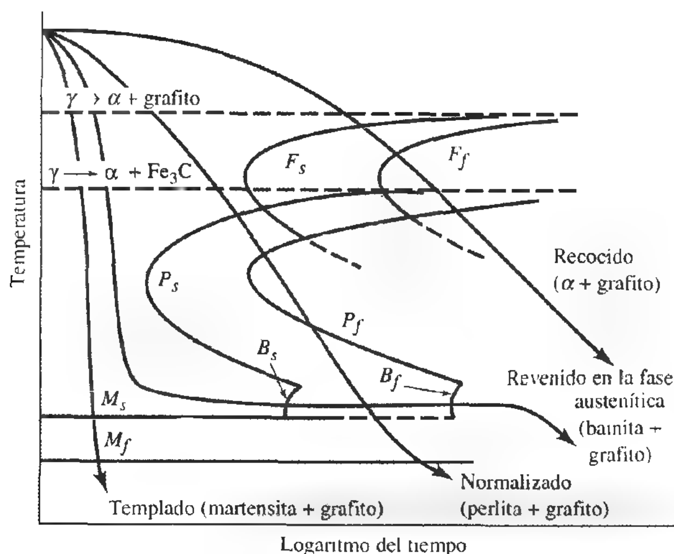


FIGURA 12-34 Diagrama de transformación para la austenita en un hierro fundido.

12-13 Características y producción de las fundiciones

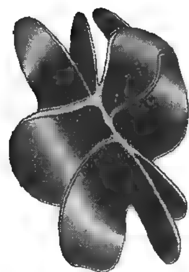
Para producir el tipo deseado de hierro fundido, se debe controlar cuidadosamente la solidificación eutéctica frecuentemente agregando modificadores, para promover un crecimiento eutéctico adecuado. Las propiedades típicas aparecen en la tabla 12-5.

Fundición gris La fundición gris contiene muchos agrupamientos o **celdas eutécticas** de grafito en hojuelas interconectadas (figura 12-35). El punto en el cual se conectan estas hojuelas es el núcleo original de grafito. La inoculación ayuda a producir celdas eutécticas más pequeñas mejorando así la resistencia.

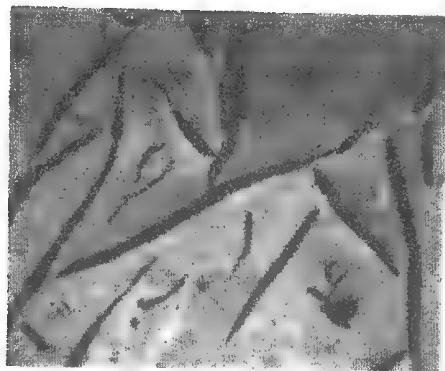
Las fundiciones grises se especifican mediante un número de clasificación que va del 20 al 80; una fundición gris clase 20 tiene una resistencia a la tensión nominal de 20,000 psi. Sin embargo, en piezas fundidas gruesas, las grandes hojuelas de grafito y la matriz ferrítica producen resistencias a la tensión tan bajas como 12,000 psi (figura 12-36), en tanto que en fundiciones delgadas, se forma grafito y perlita finos, con resistencias a la tensión cercanas a

TABLA 12-5 Propiedades típicas de las fundiciones.

	Resistencia mecánica a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% E	Notas
Fundiciones grises:				
Clase 20	12,000–40,000	—	—	
Clase 40	28,000–54,000	—	—	
Clase 60	44,000–66,000	—	—	
Fundiciones maleables:				
32510	50,000	32,500	10	Ferrítico
35018	53,000	35,000	18	Ferrítico
50005	70,000	50,000	5	Perlítico
70003	85,000	70,000	3	Perlítico
90001	105,000	90,000	1	Perlítico
Fundiciones dúctiles:				
60–40–18	60,000	40,000	18	Recocido
65–45–12	65,000	45,000	12	Ferrítico fundido
80–55–06	80,000	55,000	6	Perlítico fundido
100–70–03	100,000	70,000	3	Normalizado
120–90–02	120,000	90,000	2	Templado y revenido
Fundiciones de grafito compacto:				
baja resistencia	40,000	28,000	5	90% Ferrítico
alta resistencia	65,000	55,000	1	80% Perlítico



(a)



(b)

FIGURA 12-35 (a) Esquema y (b) microfotografía de hojuelas de grafito en hierro fundido gris (×100).

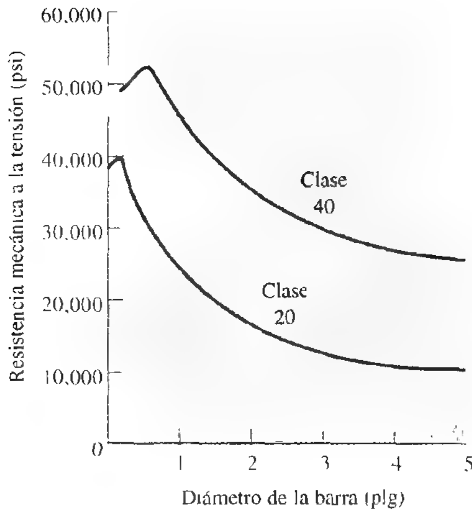


FIGURA 12-36 Efecto de la velocidad de enfriamiento o del tamaño de la fundición sobre las propiedades a la tensión de dos fundiciones grises.

40,000 psi. Se pueden obtener resistencias aún mayores reduciendo el equivalente de carbono, mediante la aleación o por tratamiento térmico.

Las hojuelas de grafito concentran esfuerzos, causando baja resistencia y ductilidad, pero la fundición gris tiene varias propiedades atractivas: alta resistencia a la compresión, buena maquinabilidad, adecuadas resistencias al desgaste por fricción, y a la fatiga térmica; efectiva conductividad térmica y amortiguamiento contra la vibración.

Fundición blanca Un grupo de hierros fundidos blancos altamente aleados se utilizan por su dureza y resistencia al desgaste por abrasión. Se agregan elementos como el cromo, el níquel y el molibdeno, de manera que, además de los carburos de aleación que se forman durante la solidificación, se puede producir martensita durante el tratamiento térmico posterior.

EJEMPLO 12-10 Diseño y selección de materiales para un par de tijeras de bajo costo

Diseñe un par de tijeras económicas con un borde duro para cortar papel.

SOLUCIÓN

Las tijeras de alta calidad, como las que se utilizan para cortar textiles, a menudo se producen de acero inoxidable endurecido. Sin embargo, se debe producir un producto mucho menos costoso.

Si se considera el diseño de las hojas de las tijeras, se observará que su sección transversal es una cuña. Si el equivalente de carbono de una fundición gris se ajusta correctamente, la arista de la cuña se enfría lo suficientemente rápido para producir fundición blanca, en tanto que el resto de la hoja forma fundición gris. El hierro, o fundición blanca, es duro en la superficie blanca, y puede ser afilado.

Sin embargo, no se deben usar estas tijeras de bajo costo como palanca. Tanto las porciones blancas como las grises de la hoja son muy frágiles y ésta se romperá, en vez de doblarse al aplicar cualquier fuerza fuera de lo común. ■

Fundición maleable La fundición maleable se produce al tratar térmicamente la fundición blanca no aleada del tres por ciento carbono equivalente (2.5% C, 1.5% Si). Durante el tra-

miento térmico de maleabilización, se descompone la cementita formada durante la solidificación y se producen nódulos o agrupamientos de grafito. Los nódulos, o carbono de revenido, a menudo parecen palomitas de maíz. La forma redonda del grafito permite que se obtenga una buena combinación de resistencia y ductilidad.

La producción de fundición maleable requiere varios pasos (figura 12-37). Los nódulos de grafito se nuclean al calentarse lentamente la fundición blanca. Durante la **primera etapa de grafitización** (PEG), la cementita se descompone en austenita estable y en fases grafíticas conforme el carbono en el Fe_3C se difunde hacia los núcleos de grafito. Después del PEG, la austenita se transforma durante el enfriamiento.

La figura 12-38 muestra las microestructuras de la fundición original blanca y los dos tipos de fundición maleable que se pueden producir. Para obtener *fundición maleable ferrítica*, la pieza fundida se enfría lentamente a través del rango de temperatura eutectoide para obtener una **segunda etapa de grafitización** (SEG). La fundición maleable ferrítica tiene buena tenacidad, en comparación con otras fundiciones, ya que su equivalente de carbono bajo reduce la temperatura de transición por debajo de la temperatura ambiente.

La *fundición maleable perlítica* se obtiene al enfriar la austenita al aire, o en aceite, para formar perlita o martensita. En cualquier caso, la matriz es dura y frágil. La fundición es entonces revenida a una temperatura por debajo del eutectoide. Con ello se **reviene** la martensita o se esferoidiza la perlita. A temperaturas de revenido más altas la resistencia disminuye, incrementándose la ductilidad y la tenacidad.

Fundición dúctil o nodular El hierro fundido dúctil se produce tratando con magnesio un hierro bruto líquido, con relativamente alto equivalente de carbono; esto hace que durante la solidificación crezca grafito esferoidal. Para producir este metal se requieren varios pasos (figura 12-39).

1. *Desulfurización*. El azufre hace que el grafito crezca en forma de hojuelas. Se obtiene hierro con bajo contenido de azufre fundiendo materiales con baja carga de azufre; también al fundir en hornos que durante la fusión eliminen el azufre del hierro o mezclando el hierro con un agente desulfurizante, como el carburo de calcio.

2. *Nodulación*. El magnesio, que se agrega en el paso de **nodulación** elimina cualquier azufre y oxígeno que todavía quede en el metal líquido y deja un residuo de 0.03% Mg, que

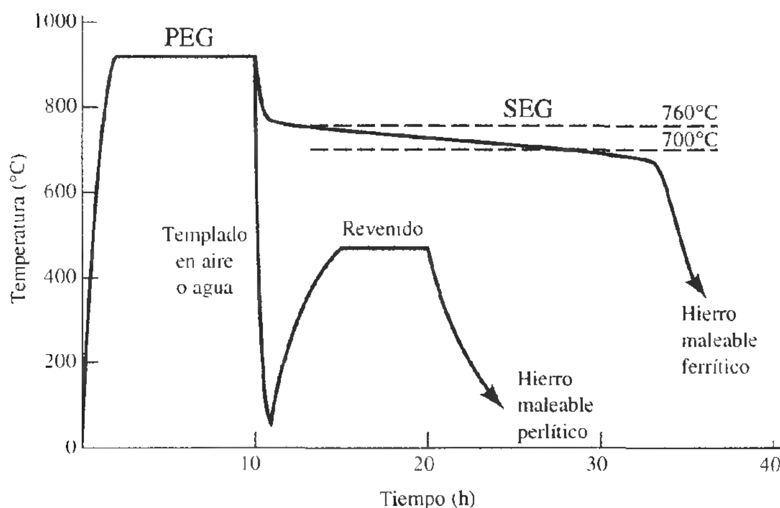


FIGURA 12-37 Tratamientos térmicos para las fundiciones maleables ferrítica y perlítica.

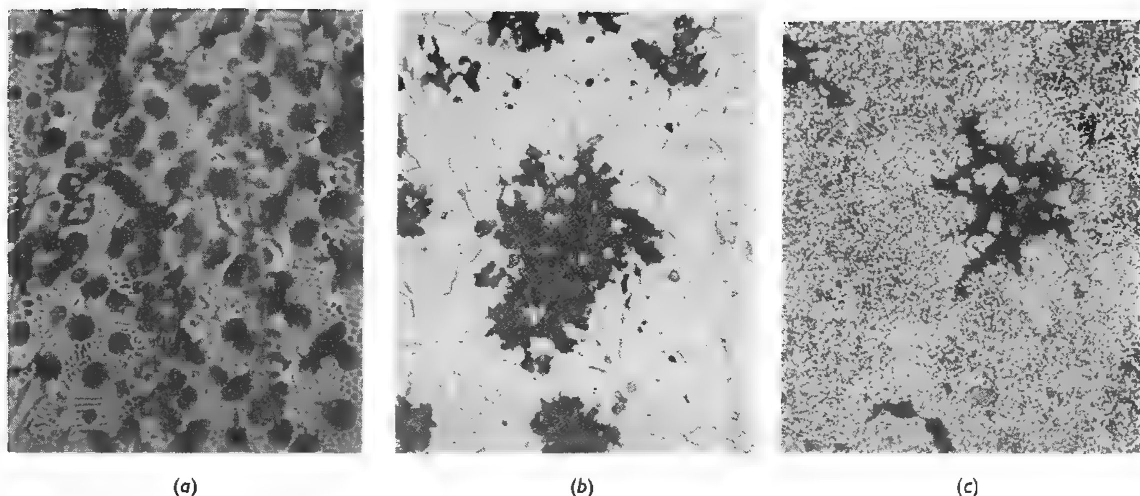


FIGURA 12-38 (a) Fundición blanca antes del tratamiento térmico (×100). (b) Fundición maleable ferrítica con nódulos de grafito y pequeñas inclusiones de MnS en la matriz de ferrita (×200). (c) Fundición maleable perlítica revenida para producir una matriz de martensita revenida (×500). [Las imágenes (b) y (c) provienen de Metals Handbook, *Vol. 7 y 8, 8a Ed., American Society for Metals, 1972, 1973.*]

causa el crecimiento del grafito esferoidal. El magnesio se agrega a cerca de 1500°C. Desafortunadamente, este elemento se vaporiza alrededor de los 1150°C. Muchas aleaciones nodulantes contienen magnesio diluido con ferrosilicio para reducir la violencia de la reacción y permitir recuperaciones más altas de Mg.

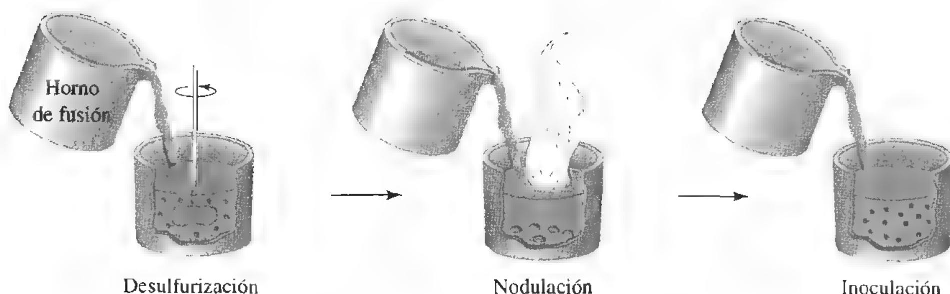


FIGURA 12-39 Diagrama esquemático del tratamiento de la fundición dúctil.

La **atenuación**, es decir la evaporación gradual y no violenta u oxidación del magnesio, también debe ser controladas. Si no se vacía el hierro en los minutos siguientes después de la nodulación, el hierro se convierte en fundición gris.

3. *Inoculación*. El magnesio por sí mismo es un estabilizador eficaz de carburos, y hace que durante la solidificación se forme fundición blanca. En consecuencia, después de la nodulación se debe inocular el hierro con aleaciones FeSi. El efecto de la **inoculación** también se atenúa con el tiempo.

En comparación con el hierro gris, el hierro fundido dúctil tiene excelente resistencia mecánica, ductilidad y tenacidad. La ductilidad y la resistencia mecánica también son superiores a las de los hierros maleables, pero dado el mayor contenido de silicio en la fundición dúctil, la tenacidad es inferior. En la figura 12-40 aparecen estructuras típicas de hierro dúctil.

Hierro de grafito compacto En esta fundición la forma del grafito es intermedia entre grafito en hojuelas y esferoidal, con numerosas barras redondeadas interconectadas al núcleo de la celda eutéctica (figura 12-41). Este grafito, que a veces se conoce como **grafito vermicular**, también se forma cuando el hierro dúctil se atenúa.

El grafito compacto permite resistencias mecánicas y ductilidades que exceden a las de la fundición gris, permitiendo que el metal conserve una buena conductividad térmica y propiedades de absorción de la vibración. El tratamiento para la fundición de grafito compacto es similar a la de la fundición dúctil. Sin embargo, durante la nodulación sólo se introduce aproximadamente 0.015% Mg.

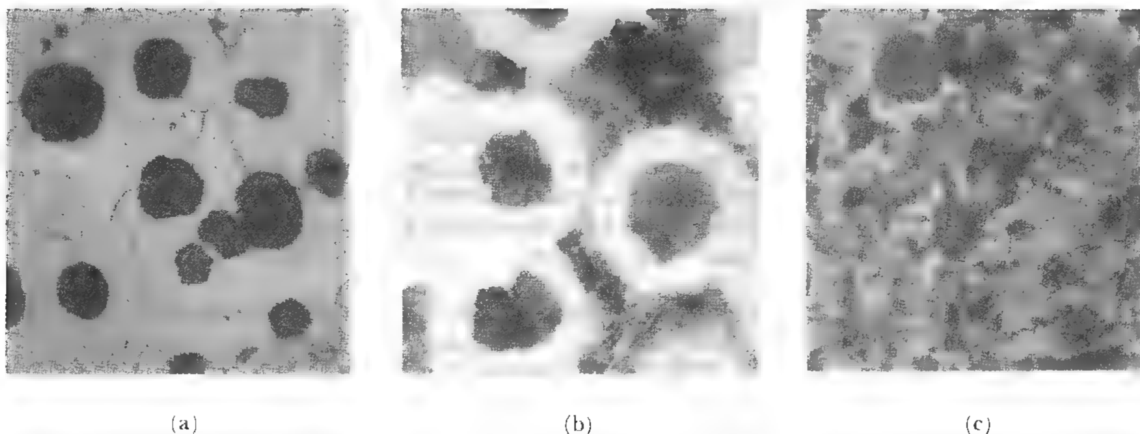


FIGURA 12-40 (a) Fundición dúctil recocida con una matriz de ferrita (×250). (b) Hierro dúctil fundido con una matriz de ferrita (blanca) y perlita (×250). (c) Hierro dúctil normalizado con una matriz de perlita (×250).

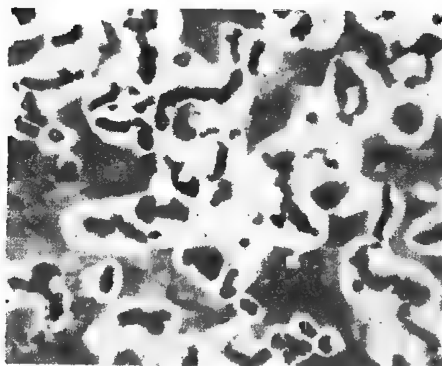


FIGURA 12-41 Estructura de la fundición de grafito compacto, con una matriz de ferrita (blanca) y de perlita (gris) (×250).

EJEMPLO 12-11 **Diseño y selección de materiales para una llave de hierro fundido**

Diseñe una llave de hierro fundido para la puerta de su castillo favorito.

SOLUCIÓN

Se podrían aplicar esfuerzos grandes al utilizar la llave para hacer girar la herrumbrada cerradura en la puerta del castillo. Para asegurarse que la llave no se rompe en la cerradura, deberá ser resistente y dúctil. Esto excluye los hierros fundidos gris y blanco.

Lo probable es que la llave sea de pequeño diámetro y, en consecuencia, se solidifique muy aprisa. Incluso con una inoculación eficaz, podría no lograrse promover una reacción eutéctica estable de grafito y, por tanto, podría resultar difícil producir una fundición dúctil. Sin embargo, una rápida velocidad de enfriamiento producirá fácilmente fundición blanca, la cual pueda tratarse térmicamente para producir fundición maleable. Quizás los grados 50005 o 70003 serían los apropiados.

■

EJEMPLO 12-12 Diseño y selección de materiales para un molde para el soplado de botellas

Diseñe un molde de hierro fundido en el cual se pueda introducir vidrio caliente y, con presión de aire, se obtenga la forma de la botella.

SOLUCIÓN

El molde se fabricará en dos piezas vaciando el hierro líquido en un molde de arena. Por lo menos, se requerirá cierto maquinado para producir una superficie lisa contra la cual se formará el vidrio.

Se desea producir botellas de vidrio tan rápidamente como sea posible, a fin de maximizar la velocidad de producción. Existe, sin embargo, para el conformado de las botellas una temperatura óptima del molde. Cada vez que se introduce vidrio caliente, también el molde se calienta. Este aumento de temperatura reduce la rapidez de enfriamiento de la botella, lo que aumenta la espera para retirar la botella del molde. Además, se deberá enfriar el molde otra vez a la temperatura óptima. Para minimizar el tiempo de cada ciclo, se debe eliminar el calor de la interfase molde-vidrio tan pronto como sea posible.

El molde no se calienta de manera uniforme en cada ciclo; la superficie contigua al vidrio se calienta a una temperatura más alta, causando más expansión del molde en la superficie. Esta expansión puede llevar a esfuerzos cíclicos causados por la fabricación del vidrio, lo que a su vez puede provocar fatiga térmica y agrietamiento del molde.

Quizás la mejor elección para esta aplicación sería la fundición de hierro gris. La maquina bilidad del hierro gris es excelente, pues reduce los costos de terminado del molde. El grafito en hojuelas distribuye los esfuerzos térmicos, proporcionando resistencia contra la fatiga térmica. Finalmente, las hojuelas de grafito interconectadas aportan una excelente conductividad térmica, permitiendo que el calor se elimine rápidamente de la superficie del molde.

■

RESUMEN

- Las propiedades de los aceros, determinadas por endurecimiento por dispersión, dependen de la cantidad, tamaño, forma y distribución de la cementita. Estos factores están controlados por aleación y tratamiento térmico.
- Un recocido intermedio cristaliza los aceros trabajados en frío.

  La esferoidización produce Fe_3C grande y esferoidal, y una buena maquinabilidad de los aceros de alto carbono.
- El recocido, que involucra un enfriamiento lento en horno después del austenitizado, obtiene una estructura perlítica gruesa conteniendo Fe_3C laminar.

- El normalizado, que involucra enfriamiento al aire después del austenitizado, aporta una estructura perlítica fina y una resistencia mayor en comparación con el recocido.
- En el recocido isotérmico, se obtiene perlita con un espaciamiento interlaminar uniforme, al transformar la austenita a temperatura constante.
- Se utiliza el revenido en la fase austenítica para producir la bainita, que contiene Fe_3C redondo, mediante una transformación isotérmica.
- Los tratamientos de templado y revenido requieren de la formación y la descomposición de la martensita, obteniéndose dispersiones excepcionalmente finas de Fe_3C redondas.

Se puede comprender mejor la mecánica de los tratamientos térmicos mediante la utilización de los diagramas TTT, de los diagramas TEC y de las curvas de templabilidad.

- Los diagramas TTT describen cómo se transforma la austenita en perlita y en bainita a temperaturas constantes.
- Los diagramas TEC describen cómo se transforma la austenita durante el enfriamiento continuo. Estos diagramas dan las velocidades de enfriamiento necesarias para obtener la martensita en los tratamientos de templado y de revenido.
- Las curvas de templabilidad comparan la facilidad con la cual diferentes aceros se transforman en martensita.
- Los elementos de aleación incrementan los tiempos requeridos para las transformaciones en los diagramas TTT, reducen las velocidades de enfriamiento necesarias para la producción de martensita en los diagramas TEC y mejoran la templabilidad del acero.

Los aceros especiales y los tratamientos térmicos especiales proporcionan propiedades únicas o combinaciones de propiedades únicas. Los tratamientos de endurecimiento superficial son de particular importancia como el carburizado, que produce una excelente combinación de resistencia a la fatiga y al impacto. Los aceros inoxidables, que contienen un mínimo de 12% Cr, tienen excelente resistencia a la corrosión.

Los hierros fundidos, por definición, sufren una reacción eutéctica durante la solidificación. Dependiendo de la composición y del tratamiento, durante la solidificación se formará ya sea γ y Fe_3C o γ y grafito:

- La fundición blanca, con buena resistencia al desgaste, se obtiene al formarse el Fe_3C durante la reacción eutéctica.
- La fundición maleable, con buena resistencia, ductilidad y tenacidad, se produce al tratar térmicamente la fundición blanca para formar grafito redondeado.
- La fundición gris, dúctil y de grafito compacto se produce al generar el grafito directamente durante la solidificación. Dado que el grafito en hojuelas se forma en el hierro gris, su resistencia y ductilidad están limitadas. Las esferas de grafito que se forman en hierro dúctil, como resultado de la adición de magnesio permiten una buena resistencia y ductilidad. La fundición de grafito compacto tiene propiedades intermedias.

GLOSARIO

Aceros de alta aleación de níquel Clase especial de aceros de aleación que obtienen altas resistencias mediante una combinación de la reacción martensítica y el endurecimiento por envejecimiento.

Aceros de fase dual Los tratados para producir martensita dispersa en una matriz de ferrita.

Acero inoxidable dúplex Clase especial de aceros inoxidables que contienen una microestructura de ferrita y austenita.

Aceros inoxidables Grupo de aleaciones ferrosas que contienen por lo menos 12% Cr; aportan una resistencia extraordinaria a la corrosión.

Aceros para herramienta Grupo de aceros de alto carbono que tienen combinaciones de alta dureza, tenacidad o resistencia a temperaturas elevadas.

Atenuación Pérdida de la nodulación o el efecto de inoculación en fundiciones de hierro, como función del tiempo, permitiendo cambios no deseables en la microestructura y en las propiedades.

Austenitizado Tratamiento térmico de un acero o de un hierro fundido a una temperatura en la cual se pueda formar austenita homogénea. La austenitización es el primer paso en la mayor parte de los tratamientos térmicos para el acero y el hierro fundido.

Austenita retenida La que no se transforma en martensita durante el templado en razón de la expansión volumétrica asociada con la reacción.

Carbonitrurado Proceso de endurecimiento de la superficie de un acero, utilizando carbono y nitrógeno obtenido de una atmósfera especial de gas.

Carburizado Grupo de técnicas de endurecimiento superficial, mediante las cuales se difunde el carbono en el acero.

Celda eutéctica Agrupamiento de hojuelas de grafito producidas durante la solidificación, todas ellas interconectadas a un núcleo común.

Cianuración Endurecimiento de la superficie de un acero con carbono y nitrógeno, obtenido a partir del baño de una solución de cianuro líquido.

Curvas de templabilidad Gráficas que demuestran el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la dureza de un acero como si se hubiera templado.

Distancia de Jominy Medida que inicia en el extremo templado de una barra Jominy. La distancia Jominy está relacionada con la velocidad de enfriamiento.

Equivalente de carbono Suma del carbono más una tercera parte del silicio de un hierro fundido.

Esferoidita Microconstituyente que contiene partículas gruesas de cementita esferoidal en una matriz de ferrita; proporciona excelentes características de maquinabilidad en aceros de alto carbono.

Formado en la fase austenítica Tratamiento térmico de origen termomecánico, en el cual la austenita se deforma plásticamente por debajo de la temperatura A_1 y, a continuación, se le permite transformarse en bainita o en martensita.

Grafitización durante la primera etapa El primer paso en el tratamiento térmico de un hierro maleable, durante el cual los carburos masivos formados durante la solidificación, se descomponen en grafito y austenita.

Grafitización durante la segunda etapa El segundo paso en el tratamiento térmico de los hierros maleables, los cuales deben tener una matriz ferrítica. El hierro se enfría lentamente a partir de la temperatura de la grafitización de primera etapa, de tal manera que la austenita se transforme en ferrita y en grafito en vez de en perlita.

Grafito vermicular Grafito redondo e interconectado que se forma durante la solidificación del hierro fundido. Ésta es la forma que se desea en el hierro de grafito compacto, pero es una forma defectuosa en el caso del hierro dúctil.

Grietas de templado Rupturas que se forman en la superficie de un acero durante el templado, debido a esfuerzos residuales a la tensión, producidos en función del cambio volumétrico que acompaña la transformación de austenita en martensita.

Hierro fundido Grupo de aleaciones ferrosas que contienen suficiente carbono para que ocurra la reacción eutéctica durante la solidificación.

Hierro fundido blanco Hierro fundido que produce cementita en vez de grafito durante la solidificación. Los hierros blancos son duros y frágiles.

Hierro fundido de grafito compacto Forma del hierro fundido, que se trata con pequeñas cantidades de magnesio y titanio, para hacer que crezca el grafito durante la solidificación como un precipitado interconectado en forma de coral, aportando propiedades a medio camino entre un hierro gris y un hierro dúctil.

Hierro fundido dúctil El tratado con magnesio para hacer que se precipite el grafito durante la solidificación en forma de esferas, dando resistencia y ductilidad excelentes. También se le conoce como hierro nodular.

Hierro fundido gris Forma de hierro fundido que, durante la solidificación, permite que crezcan hojuelas de grafito, causando baja resistencia mecánica y una mala ductilidad.

Hierro fundido maleable Forma del hierro fundido obtenida mediante un tratamiento térmico largo, durante el cual la cementita se descompone para producir agregados redondeados de grafito. Se obtiene, como resultado de esta estructura, buena resistencia y ductilidad.

Inoculación Adición al hierro fundido de un agente que proporciona sitios de nucleación en los cuales se precipita el grafito durante la solidificación.

Martensita revenida Microconstituyente de la ferrita y de la cementita, formado al revenir la martensita.

Nitrurado Endurecimiento de la superficie de un acero mediante nitrógeno obtenido a partir de una atmósfera especial de gas.

Nodulación Adición de magnesio al hierro fundido para causar la precipitación del grafito en forma de esferas, en vez de hojuelas durante la solidificación.

Normalizado Tratamiento térmico simple obtenido por austenitización y enfriamiento por aire para producir una estructura fina perlítica. Se puede efectuar tanto para aceros como para hierros fundidos.

Prueba Jominy Examen utilizado para evaluar la templabilidad. Una barra de acero austenitizada se templa en un solo extremo, proporcionando así un rango de velocidades de enfriamiento a lo largo de la misma.

Profundidad de cementado Área por debajo de la superficie de un acero en la cual se mantiene el endurecimiento superficial después del proceso de carburización.

Recalentamiento Proceso de recalentado de un hierro maleable a fin de reducir la cantidad de carbono, combinada como cementita, al esferoidizar la perlita, revenir la martensita o grafitizar a ambos.

Recocido (acero) Tratamiento térmico utilizado para producir una perlita blanda y gruesa en un acero mediante la austenitización y, a continuación, enfriando en horno.

Recocido (hierro fundido) Tratamiento térmico que se usa para producir una matriz de ferrita en un hierro fundido mediante la austenitización y, a continuación, enfriando en horno.

Recocido intermedio Tratamiento térmico a baja temperatura que se utiliza para eliminar todo, o parte, del efecto del deformado en frío en los aceros.

Recocido isotérmico Tratamiento térmico de un acero, consistente en la austenitización. seguida de un enfriamiento rápido a temperaturas entre A_1 y la nariz de la curva TTT posteriormente se mantiene a temperatura constante, hasta que la austenita se transforme en perlita.

Revenido en la fase austenítica Tratamiento térmico de tipo isotérmico, mediante el cual la austenita se transforma en bainita.

Segundo pico de endurecimiento Dureza extraordinariamente alta en un acero revenido a alta temperatura, causada por la precipitación de los carburos de aleación.

Templabilidad Facilidad con la cual se puede templar un acero para formar la martensita. Los aceros con una alta templabilidad forman la martensita incluso en enfriamiento lento.

Templado arriba de M_s Tratamiento de una austenita a una temperatura justo por encima de M_s y manteniéndola así hasta que la temperatura se iguala en todo el acero antes de enfriarse más para producir la martensita. Este proceso reduce los esfuerzos residuales y las grietas de templado. También se le conoce como *marrevenido.*

PROBLEMAS

12-1 Calcule las cantidades de ferrita, cementita, microconstituyente primario y perlita en los aceros que siguen:
(**a**) 1015
(**b**) 1035
(**c**) 1095
(**d**) 10130

12-2 Estime el número AISI-SAE para los aceros con las siguientes microestructuras:
(**a**) 38% perlita-62% ferrita primaria
(**b**) 93% perlita-7% cementita primaria
(**c**) 97% ferrita-3% cementita
(**d**) 86% ferrita-14% cementita

12-3 Complete la tabla siguiente:

	Acero 1035	Acero 10115
Temperatura A_1		
Temperatura A_3 o A_{cm}		
Temperatura de recocido completo		
Temperatura de normalizado		
Temperatura de recocido intermedio		
Temperatura de esferoidización		

12-4 En un acero 1080 perlítico, las plaquillas de cementita tienen un espesor de 4×10^{-5} cm y las de ferrita tienen un espesor de 14×10^{-5} cm. En un acero 1080 esferoidizado, las esferas de cementita tienen un diámetro de 4×10^{-3} cm. Estime el área total de interfase entre la ferrita y la cementita en un centímetro cúbico de cada uno de estos aceros. Determine la reducción en porcentaje de área superficial al esferoidizar el acero perlítico. La densidad de la ferrita es 7.87 g/cm^3 y la de la cementita es 7.66 g/cm^3.

12-5 Describa la microestructura presente en un acero 1050 después de cada uno de los pasos de los tratamientos térmicos siguientes:
(**a**) caliente a 820°C, temple a 650°C, mantenga así durante 90 s y luego temple a 25°C;
(**b**) caliente a 820°C, temple a 450°C, mantenga durante 90 s y temple a 25°C;
(**c**) caliente a 820°C y temple a 25°C;
(**d**) caliente a 820°C, temple a 720°C, mantenga así durante 100 s y temple a 25°C;
(**e**) caliente a 820°C, temple a 720°C, mantenga así durante 100 s, temple a 400°C y mantenga durante 500 s y temple a 25°C;
(**f**) caliente a 820°C, temple a 720°C y mantenga 100 s, temple a 400°C y mantenga otros 10 s y temple a 25°C;
(**g**) caliente a 820°C, temple a 25°C, caliente a 500°C y mantenga por 10^3 s, y enfríe al aire a 25°C.

12-6 Describa la microestructura presente en un acero 10110 después de cada uno de los pasos de los tratamientos térmicos siguientes:

(a) caliente a 900°C, temple a 400°C, mantenga durante 10^3 s y temple a 25°C;
(b) caliente a 900°C, temple a 600°C y mantenga durante 50 s y temple a 25°C;
(c) caliente a 900°C y temple a 25°C;
(d) caliente a 900°C, temple a 300°C, mantenga durante 200 s y temple a 25°C;
(e) caliente a 900°C, temple a 675°C, mantenga durante 1 s y temple a 25°C;
(f) caliente a 900°C, temple a 675°C, mantenga durante 1 s, temple a 400°C y mantenga durante 900 s y enfríe lentamente a 25°C;
(g) caliente a 900°C, temple a 675°C, mantenga por 1 s, temple a 300°C , mantenga por 10^3 s y enfríe al aire a 25°C;
(h) caliente a 900°C, temple a 300°C, mantenga así durante 100 s, temple a 25°C, caliente a 450°C durante 3600 s y enfríe a 25°C;

12-7 Recomiende los tratamientos térmicos isométricos adecuados para obtener lo siguiente, incluyendo temperaturas y tiempos apropiados:
(a) un acero 1050 recocido isotérmicamente con HRC 23,
(b) un acero 10110 recocido isotérmicamente con HRC 40,
(c) un acero 1080 recocido isotérmicamente con HRC 38,
(d) un acero 1050 revenido en la fase austenítica con HRC 40,
(e) un acero 10110 revenido en la fase austenítica con HRC 55 y
(f) un acero 1080 revenido en la fase austenítica con HRC 50

12-8 Compare los tiempos mínimos requeridos para recocer isotérmicamente los siguientes aceros a 600°C. Analice el efecto de contenido del carbono del acero en la cinética de la nucleación y crecimiento durante el tratamiento térmico.
(a) 1050 **(b)** 1080 **(c)** 10110

12-9 Se desea producir un acero 1050 que tenga una dureza Brinell de por lo menos 330 y una elongación de por lo menos 15%.
(a) Recomiende un tratamiento térmico, incluyendo las temperaturas apropiadas, que permita conseguir esto. Determine el límite elástico y la resistencia mecánica a la tensión que se obtiene mediante este tratamiento térmico.
(b) ¿Qué esfuerzo de cedencia y resistencia a la tensión se obtendrían en un acero 1080 mediante el mismo tratamiento térmico?
(c) ¿Qué esfuerzo de cedencia, resistencia mecánica a la tensión y qué elongación se obtendrían en un acero 1050 si se normalizara?

12-10 Se desea producir un acero 1050 que tenga una resistencia mecánica a la tensión de por lo menos 175,000 psi y un porcentaje de reducción en área de por lo menos 50%.
(a) Recomiende un tratamiento térmico, incluyendo temperaturas apropiadas, que permita conseguir esto. Determine el número de dureza Brinell, el porcentaje de elongación y el límite elástico que se obtienen mediante este tratamiento térmico.
(b) ¿Qué esfuerzo de cedencia y resistencia a la tensión se obtendrían en un acero 1080 utilizando el mismo tratamiento térmico?
(c) ¿Qué esfuerzo de cedencia, resistencia a la tensión y elongación se obtendrían en un acero 1050 si fuera recocido?

12-11 A un acero 1030 se le da un tratamiento térmico de templado y revenido inadecuado, produciendo una estructura final compuesta de 60% martensita y 40% ferrita. Estime el contenido de carbono de la martensita y la temperatura de austenitización utilizada. ¿Cuál sería la temperatura de austenitización que recomendaría?

12-12 Un acero 1050 debería austenitizarse a 820°C, templarse en aceite a 25°C y revenirse a 400°C durante un tiempo apropiado.
(a) ¿Qué esfuerzo de cedencia, dureza y porcentaje de elongación se esperaría obtener de este tratamiento térmico?
(b) Suponga que el límite elástico real del acero se encuentra es 125,000 psi. ¿Qué pudo haber ocurrido en el tratamiento térmico para causar esta baja resistencia mecánica?
(c) Suponga que la dureza es de HB 525. ¿Qué pudo haber ocurrido durante el tratamiento térmico para causar esta alta dureza?

12-13 Un componente producido a partir de un acero de baja aleación de 0.2% C (figura 12-17) tiene, después del templado, una microestructura que contiene ferrita, perlita, bainita, y martensita. ¿Qué microestructura se obtendría, si se utiliza acero 1080? ¿Qué microestructura se obtendría si se utiliza acero 4310?

12-14 En un acero 1080 templado se encuentra perlita fina y una pequeña cantidad de martensita. ¿Qué microestructura se esperaría si se utiliza un acero de baja aleación 0.2% C? ¿Qué microestructura se esperaría si se utiliza un acero 4340?

12-15 Se determinó que un acero 1070, al ser austenitizado a 750°C, forma una estructura que contiene perlita y una pequeña cantidad de ferrita de borde de grano, que da una resistencia y ductilidad aceptables. ¿Qué cambios en la microestructura, si hay alguno, se esperaría si el acero 1070 contuviera un elemento de aleación como el Mo o el Cr? Explique.

12-16 Utilizando los diagramas TTT, compare la templabilidad de los aceros 4340 y 1050, determinando los tiempos requeridos para que la transformación isotérmica de la ferrita y la perlita (F_s, P_s, y P_f) ocurra a 650°C.

12-17 Se desea obtener una dureza HRC de 38 a 40 en un acero templado. ¿Qué rango de velocidades de enfriamiento se tendría que obtener de los aceros siguientes? ¿Son inapropiados algunos de ellos?
(**a**) 4340 (**b**) 8640 (**c**) 9310
(**d**) 4320 (**e**) 1050 (**f**) 1080

12-18 Un componente de acero debe tener una dureza al templado de HRC 35, a fin de evitar desgastes excesivos durante el uso. Cuando la pieza se fabrica a partir de acero 4320, la dureza es de sólo HRC 32. Determine la dureza, si la parte se fabricara bajo condiciones idénticas, pero con los aceros siguientes. ¿Cuál, si es que hay alguno, de estos aceros sería una mejor elección que el 4320?
(**a**) 4340 (**b**) 8640 (**c**) 9310
(**d**) 1050 (**e**) 1080

12-19 Una pieza producida a partir de acero 4320 tiene después del templado una dureza HRC 35 en un punto crítico. Determine:
(**a**) la rapidez de enfriamiento en dicho sitio, y
(**b**) la microestructura y dureza que se obtendría, si la pieza se fabricara con acero 1080.

12-20 Un acero 1080 se enfría a la velocidad más rápida posible que aún permita la formación de perlita al 100%. ¿Qué rapidez de enfriamiento, distancia de Jominy y dureza se esperan para esta velocidad de enfriamiento?

12-21 Determine la dureza de la microestructura en el centro de una barra de acero 1080 de 1.5 plg de diámetro, producida por templado en
(**a**) aceite sin agitar (**b**) agua sin agitar, y
(**c**) salmuera agitada

12-22 Una barra de 2 plg de diámetro de acero 4320 debe tener una dureza de por lo menos HRC 35. ¿Cuál es la severidad mínima de templado (coeficiente H)? ¿Qué medio de templado recomendaría usted para producir la dureza deseada, con una mínima probabilidad de grietas por templado?

12-23 Se debe templar una barra de acero en agua agitada. Determine el diámetro máximo de la barra que produzca una dureza mínima de HRC 40, si la barra es:
(**a**) 1050 (**b**) 1080 (**c**) 4320
(**d**) 8640 (**e**) 4340

12-24 El centro de una barra de acero 4320, de 1 plg de diámetro tiene una dureza HRC 40. Determine la dureza y la microestructura en el centro de una barra de 2 plg de acero 1050 templado en el mismo medio.

12-25 Un acero 1010 debe ser carburizado utilizando una atmósfera de gas que produzca 1.0% C en la superficie del acero. Se define la profundidad de cementado como la distancia debajo de la superficie que aún contiene por lo menos 0.5% C. Si la carburización se efectúa a 1000°C, determine el tiempo requerido para producir una profundidad de cementado de 0.01 plg (vea el capítulo 5 como repaso).

12-26 Se debe carburizar un acero 1015 a 1050°C durante 2 horas utilizando una atmósfera de gas, que produzca un 0.2% C en la superficie del acero. Grafique el porcentaje de carbono en función de distancia desde la superficie del acero. Si después de carburizar se enfría lentamente el acero, determine las cantidades de cada fase y el microconstituyente en intervalos de 0.002 plg de distancia de la superficie (capítulo 5).

12-27 Un acero 1050 se suelda. Después de enfriarlo, se obtienen las durezas en la zona afectada por el calor en varias localizaciones en el borde de la zona de fusión. Determine las durezas esperadas en cada punto, si un acero 1080 fuera soldado bajo las mismas condiciones. Prediga la microestructura en cada posición en un acero 1080 así soldado.

Distancia del borde de la zona de fusión	Dureza en la soldadura 1050
0.05 mm	HRC 50
0.10 mm	HRC 40
0.15 mm	HRC 32
0.20 mm	HRC 28

12-28 Se desea producir un acero inoxidable martensítico que contenga 17% Cr. Recomiende un contenido de carbono y una temperatura de austenitizado que permita obtener 100% martensita durante el templado. ¿Qué microestructura se produciría si entonces la mar-

tensita fuera revenida hasta que se formara el equilibrio de fases?

12-29 Ocasionalmente, cuando se suelda un acero inoxidable austenítico, el depósito de la soldadura puede resultar ligeramente magnético. Con base en el diagrama de fases Fe-Cr-Ni-C [figura 12-30(b)], ¿qué fase se esperaría que esté causando este comportamiento magnético? ¿Por qué se habría formado esta fase? ¿Qué haría usted para restaurar un comportamiento no magnético?

12-30 Una barra de tensión de fundición de hierro gris clase 40 tiene una resistencia a la tensión de 50,000 psi. ¿Por qué es la resistencia a la tensión mayor que la dada por el número correspondiente a su clase? ¿Cuál cree usted que sea el diámetro de la barra de ensayo?

12-31 Se desea producir una fundición de hierro gris que se solidifique sin austenita o grafito primario. Si el contenido de carbono en el hierro es 3.5%, ¿qué porcentaje de silicio deberá agregar?

12-32 Se observó que la grafitización durante la primera etapa, en la producción de una fundición de hierro maleable de 1 plg de espesor se puede efectuar en 6 horas, si la fundición de hierro blanco se calienta lentamente hasta la temperatura PEG. ¿Cuál sería el efecto de los siguientes cambios en el tiempo PEG? Explique:
(a) aumentar la velocidad a la cual se calienta la fundición hasta la temperatura PEG;
(b) producir hierro maleable a partir de una fundición de hierro blanco de 0.5 plg de espesor;
(c) incrementar el contenido de silicio en el hierro blanco en 0.25%;

12-33 Cuando se incrementa el espesor de una fundición dúctil, el número de nódulos de grafito normalmente se reduce.
(a) ¿Qué efecto tendrá este resultado en la cantidad de ferrita presente en la matriz? Explique.
(b) Suponga que se observó el efecto opuesto del espesor sobre la cantidad de ferrita. ¿Cómo se explicaría este fenómeno?

12-34 Se desea producir una fundición de hierro dúctil de grado 65-45-12 sin tratamiento térmico.
(a) ¿Qué fase principal deberá estar presente en la matriz?
(b) ¿Incrementar el número de nódulos de grafito producidos durante la solidificación ayudaría u obstaculizaría los esfuerzos de producir esta matriz? Explique. Sugiera un método para modificar el número de nódulos de grafito.
(c) ¿Qué cambios en la composición del hierro ayudarían a producir la matriz deseada?

12-35 Compare las templabilidades esperadas de un acero de bajo carbono, una fundición maleable y una fundición dúctil. Explique por qué se esperan templabilidades diferentes.

12-36 Una fundición maleable 35018 se produce con tratamientos PEG y SEG. Qué ocurrió mal en el tratamiento en caso de que:
(a) la matriz final incluya ferrita con un 10% de perlita;
(b) la estructura final incluya ferrita con 15% masivo de Fe_3C.



PROBLEMAS DE DISEÑO

12-37 Se desea producir una placa que soporte el desgaste de acero con 2 plg de espesor, para una quebradora de piedra. A fin de evitar el remplazo frecuente de la placa, la dureza deberá exceder HRC 38 en un 0.25 plg de la superficie del acero. Sin embargo, la dureza en el centro de la placa no deberá exceder de HRC 32, para asegurar algo de tenacidad. Solamente hay disponible el templado por agua. Diseñe la placa, suponiendo que sólo están a nuestra disposición los aceros que se muestran en la figura 12-23.

12-38 Un acero 10110 templado y revenido tiene grietas superficiales que hacen que la pieza tratada térmicamente sea rechazada por el cliente. ¿Por qué se formaron las grietas? Diseñe un tratamiento térmico, incluyendo temperaturas y tiempos apropiados, que minimice estos problemas.

12-39 Diseñe un acero resistente a la corrosión, para ser utilizado en una bomba que transporta helio líquido a 4 K en un imán superconductor.

12-40 Diseñe un tratamiento térmico para un gancho fabricado de una varilla de acero de 1 plg de diámetro, con una microestructura que, después del templado, contenga una mezcla de ferrita, bainita y martensita. Estime las propiedades mecánicas del gancho.

12-41 Diseñe un tratamiento de recocido para un acero 1050. Asegúrese de incluir detalles de temperaturas, velocidades de enfriamiento, microestructuras y propiedades.

12-42 Diseñe un proceso para producir una flecha de acero de 0.5 cm de diámetro con excelente tenacidad y, al mismo tiempo, que tenga excelente resistencia me-

cánica al desgaste y a la fatiga. La dureza superficial debe ser por lo menos HRC 60, y la dureza 0.01 cm por debajo de la superficie deberá ser aproximadamente HRC 50. Describa el proceso, incluyendo detalles de la atmósfera de tratamiento térmico, la composición del acero, las temperaturas y los tiempos.

CAPÍTULO 13

Aleaciones no ferrosas

13-1 Introducción

Las aleaciones ferrosas, incluso los aceros inoxidables y las fundiciones utilizan tratamientos térmicos similares para controlar las microestructuras y las propiedades. Sin embargo, la estructura y el comportamiento de las **aleaciones no ferrosas** tienen diferencias enormes. Las temperaturas de fusión, por ejemplo, van desde casi la temperatura ambiente para el galio hasta más de 3000°C para el tungsteno. Las resistencias mecánicas varían desde los 1000 psi hasta más de los 200,000 psi. El aluminio, el magnesio y el berilio ("metales ligeros") tienen densidades muy bajas, en tanto que el plomo y el tungsteno tienen densidades excepcionalmente altas.

En muchas aplicaciones el peso es un factor crítico. Para relacionar la resistencia del material con su peso, se ha establecido una **resistencia mecánica específica** o relación resistencia-peso:

$$\text{Resistencia mecánica específica} = \frac{\text{Resistencia mecánica}}{\text{Densidad}} \qquad (13\text{-}1)$$

La tabla 13-1 compara la resistencia mecánica específica de algunas aleaciones no ferrosas de alta resistencia mecánica.

Otro factor en el diseño con metales no ferrosos es su costo, que también varía de manera considerable. La tabla 13-1 reporta el precio aproximado de los metales en 1992. Se deberá notar, sin embargo, que el precio del metal es solamente una pequeña parte del costo de un componente. Su fabricación y terminado, sin mencionar la comercialización y la distribución, a menudo contribuye mucho más al costo total de una pieza.

13-2 Aleaciones de aluminio

El aluminio es el segundo metal más abundante sobre la Tierra, pero hasta fines del siglo XVIII era costoso y difícil de producir. El casquete de seis libras instalado en la parte superior del monumento a Washington en 1884 fue una de las piezas de aluminio más grandes fabricadas hasta ese momento. El desarrollo de la energía eléctrica y del **proceso Hall-Heroult** para la reducción electrolíca del Al_2O_3 hacia metal líquido (figura 13-1) permitió que el aluminio se convirtiera en uno de los materiales de ingeniería más ampliamente utilizado y económico. Las aplicaciones se suman por millones, incluyendo botes de bebidas, aplicaciones domésticas,

equipo para procesos químicos, equipo de transmisión de energía eléctrica, componentes automotrices, y partes y ensambles aerospaciales.

TABLA 13-1 Resistencia específica y costo de aleaciones no ferrosas.

Metal	Densidad g/cm³	(lb/plg³)	Resistencia a la tensión (psi)	Resistencia específica (plg)	Costo por libra ($)
Aluminio	2.70	(0.097)	83,000	8.6×10^5	0.60
Berilio	1.85	(0.067)	55,000	8.2×10^5	300.00
Cobre	8.93	(0.322)	150,000	4.7×10^5	1.10
Plomo	11.36	(0.410)	10,000	0.2×10^5	0.35
Magnesio	1.74	(0.063)	55,000	8.7×10^5	1.40
Níquel	8.90	(0.321)	180,000	5.6×10^5	4.10
Titanio	4.51	(0.163)	160,000	9.8×10^5	5.50
Tungsteno	19.25	(0.695)	150,000	2.2×10^5	10.00
Zinc	7.13	(0.257)	75,000	2.9×10^5	0.55
Hierro	7.87	(0.284)	200,000	7.0×10^5	0.10

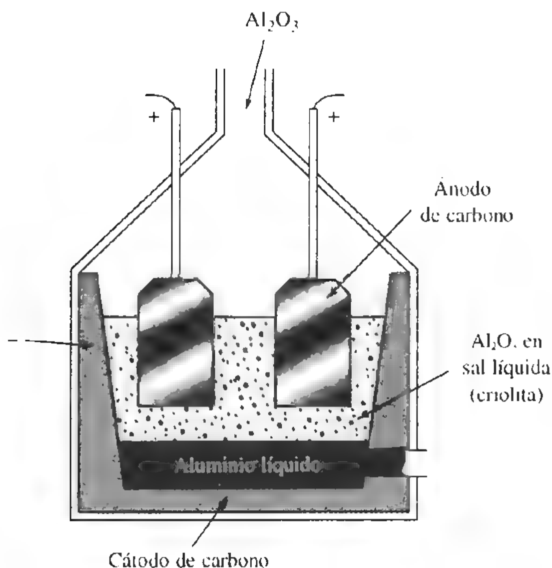


FIGURA 13-1 Producción del aluminio en una celda electrolítica.

Propiedades generales del aluminio El aluminio tiene una densidad de 2.70 g/cm³, es decir, la tercera parte de la densidad del acero y un módulo de elasticidad de 10×10^6 psi. Aunque las aleaciones de aluminio tienen propiedades a la tensión relativamente bajas en comparación con las del acero, su resistencia específica, es decir, su relación resistencia-peso es excelente. A menudo se utiliza este metal cuando el peso es un factor de importancia, como en aeronaves y aplicaciones automotrices.

Asimismo, también responde fácilmente a mecanismos de endurecimiento. La tabla 13-2 compara la resistencia mecánica del aluminio recocido puro con la de aleaciones endurecidas mediante diversas técnicas. Las aleaciones pueden ser 30 veces más resistentes que el Al puro.

TABLA 13-2 Efecto de los mecanismos de endurecimiento en el aluminio y en las aleaciones de aluminio.

Material	Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación	$\frac{\text{Límite elástico (aleación)}}{\text{límite elástico (puro)}}$
Aluminio puro	6,500	2,500	60	
Aluminio puro comercial	13,000	5,000	45	2.0
Aleación de aluminio endurecida por solución sólida	16,000	6,000	35	2.4
Aluminio trabajado en frío	24,000	22,000	15	8.8
Aleación de aluminio endurecida por dispersión	42,000	22,000	35	8.8
Aleación de aluminio endurecida por envejecimiento	83,000	73,000	11	29.2

Las propiedades físicas benéficas del aluminio son alta conductividad eléctrica y térmica, comportamiento no magnético y excelente resistencia a la oxidación y a la corrosión. Este elemento reacciona ante el oxígeno, incluso temperatura ambiente, para producir una capa extremadamente delgada de óxido de aluminio que protege el metal subyacente de muchos entornos corrosivos.

El aluminio no exhibe, sin embargo, un alto límite de endurecimiento, por lo que finalmente puede ocurrir falla por fatiga incluso en bajos esfuerzos. Debido a su baja temperatura de fusión, no trabaja bien a temperaturas elevadas. Finalmente, las aleaciones de aluminio tienen baja dureza, lo que lleva a una mala resistencia al desgaste.

EJEMPLO 13-1

Un cable de acero de 1/2 pulgada de diámetro tiene un esfuerzo de cedencia de 45,000 psi. La densidad del metal es de aproximadamente 7.87 g/cm^3. Con base en la tabla 13-5 determine (a) la carga máxima que puede soportar el cable; (b) el diámetro de la aleación aluminio-manganeso trabajada en frío (3004-H18) que se necesitará para soportar la misma carga que la del acero y (c), el peso por pie del cable de acero, en comparación con el cable de la aleación de aluminio.

SOLUCIÓN

a. Carga $= F = \sigma_y A = 45{,}000\left(\frac{\pi}{4}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 8836$ lb

b. El esfuerzo de cedencia de la aleación de aluminio es 36,000 psi. Por lo que:

$$A = \frac{\pi}{4} d^2 = \frac{F}{\sigma_y} = \frac{8836}{36{,}000} = 0.245$$

$$d = 0.56 \text{ pulgadas}$$

c. Densidad del acero $= \rho = 7.87 \text{ g/cm}^3 = 0.284 \text{ lb/plg}^3$

Densidad del aluminio $= \rho = 2.70 \text{ g/cm}^3 = 0.097 \text{ lb/plg}^3$

Peso del acero = $Al\rho$ $= \frac{\pi}{4}\left(\frac{1}{2}\right)^2(12)(0.284) = 0.669 \text{ lb/ft}$

Peso del aluminio = $Al\rho$ $= \frac{\pi}{4}(0.56)^2(12)(0.097) = 0.287 \text{ lb/ft}$

Aunque el esfuerzo de cedencia del aluminio es menor que el del acero y el cable tendrá que ser de mayor diámetro, el componente de aluminio pesará aproximadamente la mitad que el de acero.

Clasificaciones Las aleaciones de aluminio se pueden dividir en dos grupos de importancia, para forja y para fundición, dependiendo de su método de manufactura. Las aleaciones para forja que se conforman mediante deformación plástica tienen composiciones y microestructuras significativamente distintas de las creadas para fundición, lo cual refleja los distintos requerimientos del proceso de manufactura. Dentro de cada grupo principal se pueden dividir las aleaciones en dos subgrupos: las tratables térmicamente y las no tratables térmicamente.

Las aleaciones de aluminio se clasifican siguiendo el sistema de numeración que aparece en la tabla 13-3. El primer número define los principales elementos de aleación y los números restantes se refieren a la composición específica de la misma.

El grado de endurecimiento se da mediante la **clasificación de temple,** T o H, dependiendo de que la aleación sea tratada térmicamente o endurecida por deformación (tabla 13-4). Otras clasificaciones indican si es recocida (O), tratada por solución (W) o utilizada tal y como fue fabricada (F). Los números que siguen a la T o a la H indican la cantidad de endurecimiento por deformación, el tipo exacto de tratamiento térmico u otros aspectos especiales del procesamiento de la aleación y sus formas típicas y propiedades aparecen en la tabla 13 5.

Aleaciones para forja Las **aleaciones para forja** 1xxx, 3xxx, 5xxx y la mayor parte de las 4xxx no son endurecibles por envejecimiento. Las 1xxx y 3xxx son de una sola fase, excepto por la presencia de pequeñas cantidades de otros elementos o de compuestos intermetálicos (figura 13-2). Sus propiedades quedan controladas por endurecimiento por deformación, endurecimiento por solución sólida y control del tamaño de grano. Sin embargo, debido a que a temperatura ambiente la solubilidad de los elementos de aleación y de aluminio es pequeña, el grado de endurecimiento por solución sólida resulta limitado.

Las aleaciones 5xxx contienen dos fases a temperatura ambiente: primero α, una solución sólida de magnesio en el aluminio, y en segundo Mg_2Al_3, un compuesto intermetálico duro y frágil (figura 13-3). Las aleaciones aluminio-magnesio se endurecen con cuatro métodos: dispersión fina del Mg_2Al_3, endurecimientos por deformación y por solución sólida y, finalmente, por control de tamaño de grano. Sin embargo, como el Mg_2Al_3 no es coherente, no son aplicables los tratamientos de endurecimiento por envejecimiento.

Las aleaciones 4xxx también contienen dos fases: α y silicio prácticamente puro, β (figura 10-22). Las que contienen silicio y magnesio se pueden endurecer por envejecimiento al permitir la precipitación del Mg_2Si.

TABLA 13-3 Sistema de clasificación para las aleaciones de aluminio.

Aleaciones para forja:		
1xxx	Aluminio comercialmente puro (>99% Al)	No es endurecible por envejecimiento
2xxx	Al-Cu y Al-Cu-Li	Endurecibles por envejecimiento
3xxx	Al-Mn	No es endurecible por envejecimiento
4xxx	Al-Si y Al-Mg-Si	Endurecible por envejecimiento si está presente el magnesio
5xxx	Al-Mg	No es endurecible por envejecimiento
6xxx	Al-Mg-Si	Endurecible por envejecimiento
7xxx	Al- Mg-Zn	Endurecible por envejecimiento
8xxx	Al-Li, Sn, Zr o B	Endurecible por envejecimiento
Aleaciones para fundición:		
1xx	Aluminio comercialmente puro	No endurecible por envejecimiento
2xx	Al-Cu	Endurecible por envejecimiento
3xx	Al-Si-Cu o Al-Mg-Si	Algunos son endurecibles por envejecimiento
4xx	Al-Si	No endurecibles por envejecimiento
5xx	Al-Mg	No endurecibles por envejecimiento
7xx	Al-Mg-Zn	Endurecibles por envejecimiento
8xx	Al-Sn	Endurecible por envejecimiento

TABLA 13-4 Grados de templado para las aleaciones de aluminio

F Tal como se fabricó (trabajo en caliente, forja, fundición, etcétera).

O Recocido (en el estado más blando posible).

H Trabajado en frío

- H1x—trabajado en frío solamente (la x se refiere a la cantidad de trabajo en frío y de endurecimiento).
  - H12—trabajo en frío que proporciona una resistencia a la tensión intermedia entre O y H14.
  - H14—trabajo en frío que aporta una resistencia a la tensión intermedia entre O y H18.
  - H16—trabajo en frío que proporciona una resistencia a la tensión intermedia entre H14 y H18.
  - H18—trabajo en frío que resulta en una reducción de aproximadamente 75%.
  - H19—trabajo en frío que proporciona una resistencia a la tensión superior a los 2000 psi de la obtenida mediante el H18.
- H2x —trabajo en frío y parcialmente recocida.
- H3x—trabajado en frío y estabilizado a una temperatura baja, para evitar endurecimiento por envejecimiento de la estructura

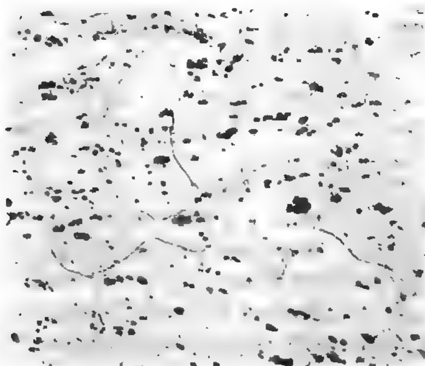
W Tratada por solución

T Endurecida por envejecimiento

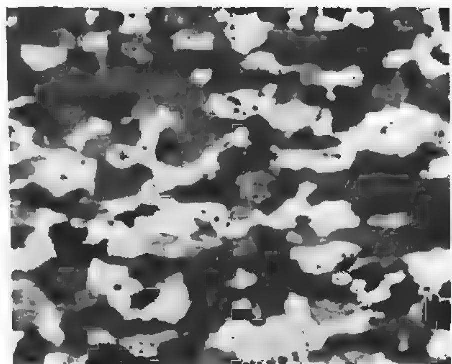
- T1—enfriada desde la temperatura de fabricación y envejecida naturalmente.
- T2—enfriada desde la temperatura de fabricación, trabajada en frío y envejecida naturalmente.
- T3—tratada por solución, trabajada en frío y envejecida naturalmente.
- T4—tratada por solución y envejecida naturalmente.
- T5—enfriada desde la temperatura de fabricación y envejecida artificialmente.
- T6—tratada por solución y envejecida artificialmenete.
- T7—tratada por solución, estabilizada por sobreenvejecimiento.
- T8—tratada por solución, trabajada en frío y envejecida artificialmente.
- T9 –tratada por solución, envejecida artificialmente y trabajada en frío.
- T10—enfriada desde la temperatura de fabricación, trabajada en frío y artificialmente envejecida.

TABLA 13-5 Propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio típicas

Aleación		Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación	Aplicaciones
Aleaciones para forja no tratables térmicamente:					
1100-O	> 99% Al	13,000	5,000	40	Componentes eléctricos, forja, procesamiento de alimentos
1100-H18		24,000	22,000	10	
3004-O	1.2% Mn-1.0% Mg	26,000	10,000	25	Cuerpos de latas de bebidas, usos arquitectónicos
3004-H18		41,000	36,000	9	
4043-O	5.2% Si	21,000	10,000	22	Metal de relleno para soldadura
4043-H18		41,000	39,000	1	
5182-O	4.5% Mg	42,000	19,000	25	Tapas de las latas de bebidas, componentes marinos
5182-H19		61,000	57,000	4	
Aleaciones para forja tratables térmicamente					
2024-T4	4.4% Cu	68,000	47,000	20	Ruedas de camión
2090-T6	2.4% Li-2.7% Cu	80,000	75,000	6	Lámina externa de aeronaves
4032-T6	12% Si-1% Mg	55,000	46,000	9	Pistones
6061-T6	1% MG-0.6% Si	45,000	40,000	15	Canoas, carros de ferrocarril
7075-T6	5.6% Zn-2.5% Mg	83,000	73,000	11	Bastidores de aeronaves
Aleaciones para fundición:					
201-T6	4.5% Cu	70,000	63,000	7	Carcazas de transmisiones
319-F	6% Si-3.5% Cu	27,000	18,000	2	Fundiciones de uso general
356-T6	7% Si-0.3% Mg	33,000	24,000	3	Acoplamientos para aeronaves
380-F	8.5% Si-3.5% Cu	46,000	23,000	3	Carcazas para motor
390-F	17% Si-4.5% Cu	41,000	35,000	1	Motores automotrices
443-F	5.2% Si (fundición de arena)	19,000	8,000	8	Equipo para manejo de alimentos
	(molde permanente)	23,000	9,000	10	acoplamientos marinos
	(fundición de a presión)	33,000	16,000	9	



(a)



(b)

FIGURA 13-2 (a) Inclusiones de $FeAl_3$ en aluminio recocido 1100 (×350). (b) Precipitados de Mg_2Si en aleación recocida de aluminio 5457 (×75). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a Ed., American Society for Metals, 1972*).

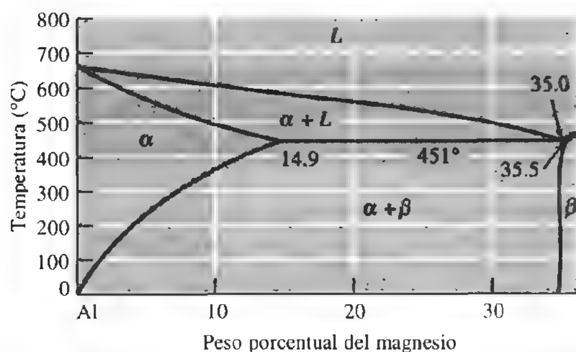


FIGURA 13-3 Porción del diagrama de fases aluminio magnesio.

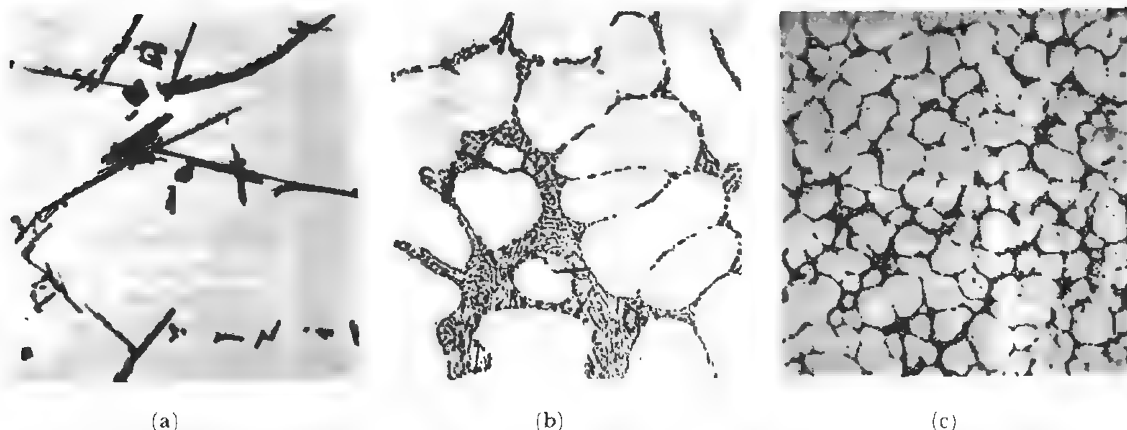


FIGURA 13-4 (a) Aleación de aluminio 443 fundido en arena, conteniendo silicio grueso e inclusiones. (b) Aleación 443 de molde permanente con celdas finas dendríticas y silicio fino debido a un enfriamiento más rápido. (c) Aleación 443 moldeada a presión con una microestructura todavía más fina (×350). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a Ed., American Society for Metals, 1972*).

Las aleaciones de las series 2xxx, 6xxx y 7xxx son endurecibles por envejecimiento. Aunque se obtienen resistencias específicas excelentes con estas aleaciones, la cantidad de precipitado que pueden formar es limitada. Además, no logran utilizarse a temperaturas por encima de 175°C una vez envejecidas.

Aleaciones para fundición Muchas de las aleaciones de aluminio para fundición más comunes, mostradas en la tabla 13-5 contienen suficiente silicio para causar una reacción eutéctica, dándoles bajos puntos de fusión, una fluencia adecuada, y baja temperatura de fusión. La **fluidez** es la capacidad del metal líquido para pasar por el molde sin solidificarse prematuramente, y la fundibilidad se refiere a la facilidad con la cual se puede hacer una buena fundición a partir de dicha aleación.

Las propiedades de las aleaciones aluminio-silicio se controlan mediante el endurecimiento por solución sólida de la matriz de aluminio α, con endurecimiento por dispersión de la fase β y con la solidificación, la cual controla el tamaño y forma del grano primario así como la naturaleza

del microconstituyente eutéctico. El enfriamiento rápido obtenido en la fundición a presión o en molde permanente incrementa la resistencia al refinar el tamaño de grano y el microconstituyente eutéctico (figura 13-4). La refinación del grano utilizando adiciones de boro y de titanio, las modificaciones mediante sodio o estroncio para cambiar la estructura eutéctica, y el endurecimiento con fósforo para refinar el silicio primario, son métodos que se aplican a ciertas aleaciones para mejorar la microestructura y, por tanto, el grado de endurecimiento por dispersión. Muchas aleaciones también contienen cobre, magnesio o zinc, lo que permite el endurecimiento por envejecimiento.

EJEMPLO 13-2 Diseñe un proceso de reciclado de aluminio

Diseñe un método para reciclar aleaciones de aluminio utilizadas para latas de bebidas.

SOLUCIÓN

El reciclado del aluminio es ventajoso pues requiere de sólo una fracción de la energía necesaria para producir este metal a partir de Al_2O_3. Sin embargo, esta tarea en latas de bebidas presenta varias dificultades.

Dichos botes están fabricados con dos aleaciones de aluminio (3004 para el cuerpo principal y 5182 para las tapas) con composiciones distintas (tabla 13-5). La 3004 tiene una conformabilidad excepcional, necesaria para realizar el embutido profundo. La 5182 es más dura y, por lo mismo, permite que funcione correctamente el mecanismo para destapar el envase. Cuando se vuelven a fundir las latas, la aleación resultante contiene a la vez Mg y Mn, y ya no es adecuada para ninguna de estas aplicaciones.

Un método para el reciclado es separar las dos aleaciones de las latas. Éstas se hacen tiras y a continuación se calientan para eliminar la laca que ayuda a protegerlas durante su uso. Se podría entonces seguir despedazando el material a una temperatura donde la aleación 5182 empiece a fundirse y, como tiene un rango más amplio de solidificación que la 3004, se desmenuza en pedazos muy pequeños; por su parte, la 3004, más dúctil, se mantiene en piezas mayores. Los pequeños fragmentos de 5182, por tanto, pueden seleccionarse pasando el material a través de una malla. Las dos aleaciones pueden, entonces, fundirse, colarse y laminarse por separado en un nuevo material para latas.

Un método alterno sería simplemente volver a fundir las latas. Una vez hecho, se podría exponer la aleación líquida a burbujas de cloro. Este gas reacciona de manera selectiva con el magnesio, eliminándolo en forma de cloruro. El líquido restante se puede entonces ajustar a su composición correcta y reciclarse como aleación 3004.

■

Aleaciones modernas de aluminio Varias mejoras sobre las aleaciones convencionales de aluminio y sobre los métodos de manufactura han ampliado la utilidad de este metal. Se han introducido aleaciones que contienen litio, particularmente para la industria aerospacial. El litio tiene una densidad de 0.534 g/cm^3; en consecuencia, la densidad de las aleaciones Al-Li puede ser de hasta un diez por ciento menor que la de las tradicionales (figura 13-5). Asimismo, aumenta el módulo de elasticidad y la resistencia puede ser igual o exceder la de las convencionales (vea la aleación 2090 de la tabla 13-5). La baja densidad hace que la resistencia específica sea excelente. Estas aleaciones tienen una baja velocidad de crecimiento de grietas por fatiga, dando como resultado una mejora en este tipo de resistencia, y buena tenacidad a temperaturas criogénicas. También se pueden manipular superplásticamente hacia formas complicadas y, por todo esto,

se les encuentra en aplicaciones de pisos, cubiertas y bastidores de aeronaves militares y comerciales.

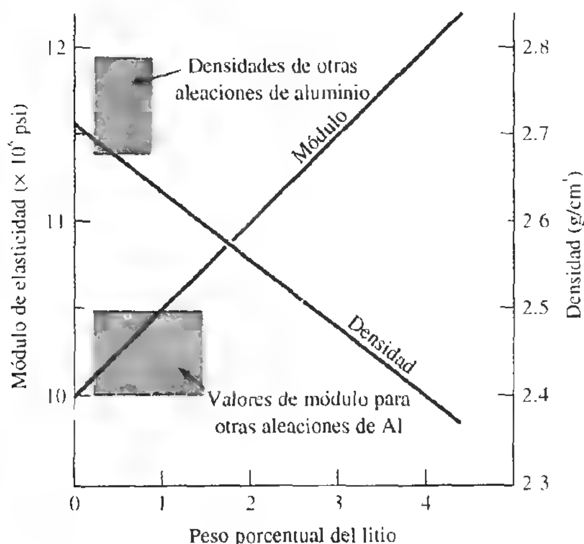


FIGURA 13-5 Efecto del litio sobre la rigidez y densidad de las aleaciones de aluminio.

La alta resistencia de las aleaciones Al-Li es resultado del endurecimiento por envejecimiento (figura 13-6). Las que contienen hasta 2.5% Li se pueden tratar térmicamente con métodos convencionales. Mediante un proceso de solidificación rápida es posible introducir Li adicional (hasta 4 por ciento), mejorando aún más la ligereza y la resistencia máxima.

También los métodos modernos de manufactura ayudan a mejorar la resistencia de las aleaciones de aluminio, particularmente a temperaturas elevadas. El *proceso de solidificación rápida*, en el cual la aleación líquida se divide en pequeñas gotas que se solidifican velozmente, se combina con la metalurgia de polvos en la producción y fabricación de nuevas aleaciones. Existe un grupo de las de aluminio que contiene elementos de transición como el hierro y el cromo, además de minúsculos compuestos intermetálicos (dispersoides) como el Al_6Fe. Aunque las propiedades de estas avanzadas aleaciones a temperatura ambiente son parecidas a la convencionales, los dispersoides son estables a colores más intensos, consiguiéndose así buenas propiedades a temperaturas donde, de otra forma, ocurriría recristalización o sobreenvejecimiento. Las aplicaciones potenciales incluyen una diversidad de componentes estructurales aerospaciales.

Igualmente, las aleaciones de aluminio se procesan mediante **tixovaciado**; la aleación de aluminio es agitada vigorosamente durante la solidificación, para dividir la estructura dendrítica en pequeños granos redondos de aluminio primario, rodeados por un microconstituyente eutéctico (figura 13-7). El lingote producido durante este proceso es posteriormente recalentado entre las temperaturas de *liquidus* y eutéctica. Cuando se le aplica presión, la parte de aleación líquida y sólida fluyen en un molde, o en un dado, a presión como si toda fuera líquida, produciendo un componente terminado con una microestructura uniforme y un mínimo de defectos de fundición. Por este método se pueden producir componentes automotrices, incluyendo pistones y ruedas.

Las aleaciones de aluminio también se utilizan como material de matriz para los *compuestos de matriz metálica* (MMC por sus siglas en inglés). La introducción de materiales de refuer-

zo no metálicos, como fibras de boro o partículas de carburo de silicio, mejora las propiedades de dureza y para altas temperaturas.

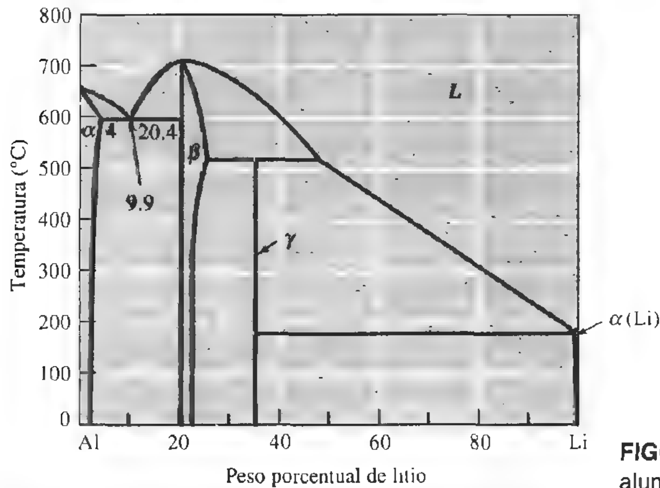
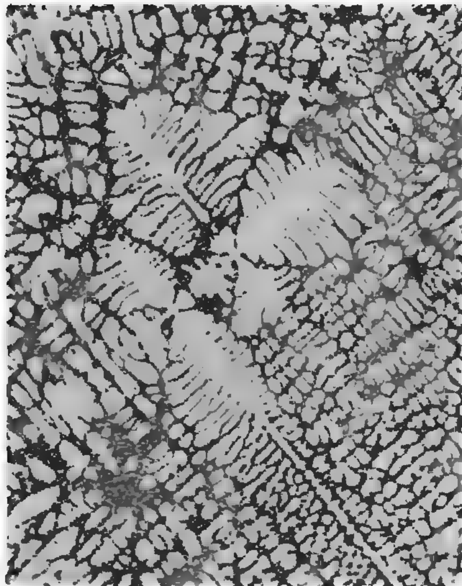
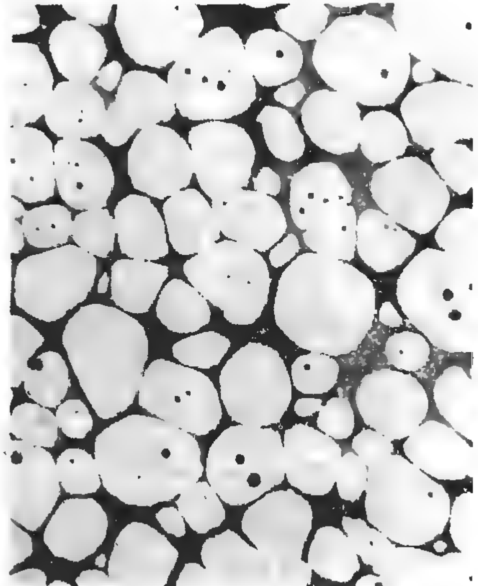


FIGURA 13-6 Diagrama de fases aluminio litio.





(a) (b)

FIGURA 13-7 Estructura dendrítica normal en una aleación de fundición hipoeutéctica Al-Si (a) puede dividirse mediante la agitación en el tixovaciado (b). La fase de aluminio primario forma una estructura redonda equiaxial en el material tixovaciado (×200). (*De* Metals Handbook, *Vol. 2, 10a Ed., ASM International, 1990.*)

EJEMPLO 13-3 Diseño y selección de materiales para un depósito criogénico

Diseñe los materiales a utilizar para contener combustible de hidrógeno líquido para un avión aerospacial.

SOLUCIÓN

El hidrógeno líquido se almacena por debajo de –253°C; por tanto, el depósito deberá tener buenas propiedades criogénicas. Además, estará sujeto a grandes esfuerzos, particularmente cuando el aeroplano se inserte en la órbita, y deberá tener buena tenacidad a la fractura, para minimizar las probabilidades de una falla catastrófica. Finalmente, deberá ser ligero, para permitir mayor carga útil o menos consumo de combustible.

Una buena elección parecería ser el aluminio ligero. La figura 6-6 muestra que a temperaturas muy bajas, en este metal se incrementan tanto la resistencia como la ductilidad. Debido a esta última cualidad, se espera que tenga una buena tenacidad a la fractura, particularmente cuando la aleación está recocida.

Una de las aleaciones de aluminio criogénico más común es el 5083-O. Para aprovechar densidades aún menores, las de aluminio-litio también se están tomando en consideración para aplicaciones a bajas temperaturas.

EJEMPLO 13-4 Diseño de un proceso de fundición para ruedas

Diseñe un proceso de fundición para producir ruedas automotrices, con peso reducido y propiedades consistentes y uniformes.

SOLUCIÓN

Muchas ruedas automotrices se producen con la aleación 356 de aluminio mediante fundición en molde permanente. En este proceso, el metal se introduce en estado líquido dentro de un molde caliente de hierro fundido y se solidifica. A fin de asegurarse de que no se formen huecos o rechupes por contracción serán necesarios los rebosaderos. Esta necesidad puede obligar a que la rueda sea diseñada para asegurar buenas características de fundición, en vez de considerar su ligereza. Igualmente, la pieza puede enfriarse a velocidades muy distintas, produciendo diferencias en la microestructura, en los espaciamientos de los brazos dendríticos secundarios y en las propiedades en toda la rueda.

Un proceso alterno pudiera ser el tixovaciado. Se seleccionaría una aleación con un amplio rango de solidificación, de manera que una porción significativa de este proceso ocurra por crecimiento de dendritas. Podría ser apropiada una aleación hipoeutéctica aluminio-silicio. En el tixovaciado, las dendritas se disgregan por agitación durante la solidificación. Posteriormente la pieza o lingote, se recalienta, para fundir sólo la porción eutéctica de la aleación y, a continuación, en estado semisólido se introduce a presión en el molde a una temperatura por debajo de la temperatura de *liquidus*. Cuando la aleación de nuevo solidifica, la fase primaria de aluminio queda deformada por granos uniformes y redondos (en vez de dendritas) rodeados con una matriz eutética continua. Dado que al momento de la inyección aproximadamente la mitad de la aleación está ya en estado sólido, la contracción total es pequeña, reduciendo la posibilidad de defectos internos. Este resultado también disminuye la necesidad de los rebosaderos lo que a la vez da más libertades para diseñar la rueda, pensando más en su función, que en su facilidad de fabricación.

13-3 Aleaciones de magnesio

El magnesio, que a menudo se extrae electrolíticamente del cloruro de magnesio concentrado en el agua de mar es más ligero que el aluminio, con una densidad de 1.74 g/cm^3 y se funde a una temperatura ligeramente por debajo que el aluminio. En muchos entornos, la resistencia a

la corrosión del magnesio se aproxima a la del aluminio; sin embargo, la exposición a ambientes salinos, como los próximos al mar, le causan un rápido deterioro. Aunque las aleaciones de magnesio no son tan resistentes como las de aluminio, sus resistencias específicas son comparables, por tanto las de magnesio se utilizan en aplicaciones aerospaciales, en maquinaria de alta velocidad, y en equipo de transporte y de manejo de materiales.

El magnesio, sin embargo, tiene un bajo módulo de elasticidad (6.5×10^6 psi) además de escasa resistencia a la fatiga, a la termofluencia y al desgaste. Este elemento también representa un riesgo durante la fundición y el maquinado, ya que se combina con facilidad con el oxígeno y arde. Finalmente, su respuesta a los mecanismos de endurecimiento es relativamente pobre.

Estructura y propiedades El magnesio, que tiene una estructura HC es menos dúctil que el aluminio. Sin embargo, las aleaciones tienen algo de ductilidad, ya que en ellas se incrementa el número de planos activos de deslizamiento. Con el Mg puro se puede conseguir algo de endurecimiento por deformación a temperatura ambiente, y las aleaciones pueden deformarse con facilidad a temperaturas elevadas. El endurecimiento por deformación produce un efecto relativamente pequeño en el magnesio debido su bajo coeficiente de endurecimiento por deformación.

Igual que en las aleaciones de aluminio, a temperatura ambiente la solubilidad de los elementos de aleación en el magnesio es limitada, causando sólo un bajo grado de endurecimiento por solución sólida. Sin embargo, la solubilidad de muchos elementos de aleación se incrementa con la temperatura, como se muestra en el diagrama de fases Mg-Al (figura 13-8). Por tanto, las aleaciones pueden endurecerse, ya sea mediante la dispersión o el envejecimiento. Algunas aleaciones de magnesio endurecidas con el segundo método, como las que contienen Zr, Th, Ag o Ce tienen buena resistencia al sobreenvejecimiento, a temperaturas tan altas como los 300°C, las que contienen hasta 9% Li tienen un peso excepcionalmente bajo. Las propiedades de las aleaciones típicas de magnesio aparecen en la tabla 13-6.

Las aleaciones modernas de magnesio incluyen aquellas con muy bajos niveles de impureza y las que contienen grandes cantidades (>5%) de cerio y otras tierras raras. Todas estas aleaciones forman una película de MgO protectora que mejora la resistencia a la corrosión. El proceso por solidificación rápida permite que se disuelvan cantidades mayores de elementos de aleación en el magnesio, mejorando aún más la resistencia a la corrosión. Esta mejoría, particularmente a altas temperaturas, puede obtenerse introduciendo en el metal partículas cerámicas o fibras, como el carburo de silicio.

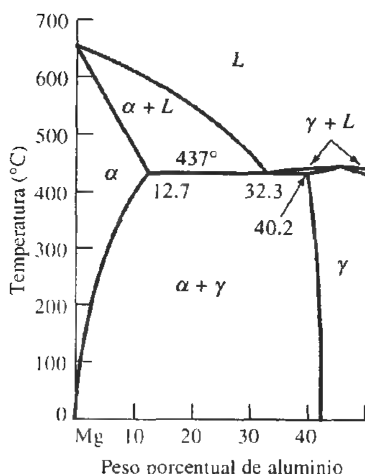


FIGURA 13-8 Diagrama de fases magnesio-aluminio.

TABLA 13-6 Propiedades de las aleaciones típicas de magnesio.

Aleación	Composición	Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación
Mg puro:				
Recocido		23,000	13,000	3-15
Trabajado en frío		26,000	17,000	2–10
Aleaciones para fundición:				
AM100–T6	10% Al-0.1% Mn	40,000	22,000	1
AZ81A-T4	7.6% Al-0.7% Zn	40,000	12,000	15
ZK61A-T6	6% Zn-0.7% Zr	45,000	28,000	10
Aleaciones para forja:				
AZ80A-T5	8.5% Al-0.5% Zn	55,000	40,000	7
ZK40A-T5	4% zN-0.45% Zr	40,000	37,000	4
HK31A-H24	3% TH-0.6% Zr	38,000	30,000	8

EJEMPLO 13-5 Diseño del cabezal de una impresora

Diseñe un carro que opere a altas velocidades en una impresora para computadora.

SOLUCIÓN

El carro mueve la cabeza de la impresora de un lado a otro a altas velocidades. Para que opere con máxima eficiencia y rapidez, deberán minimizarse las fuerzas de inercia, lo cual se podrá hacer fabricando el dispositivo lo más ligero posible. Una aleación de magnesio sería una elección económica, pues su ligereza minimiza las fuerzas de inercia y, al mismo tiempo, se pueden obtener de ella resistencias razonables utilizando fundición a presión (altas velocidades de solidificación) o un tratamiento térmico de endurecimiento por envejecimiento.

EJEMPLO 13-6 Diseño de una caja de engranes para un helicóptero naval

Diseñe una caja de engranes para los rotores de un helicóptero naval.

SOLUCIÓN

Se desea que la caja de engranes tenga una resistencia razonable y, además, que sea de material ligero, a fin de que el helicóptero pueda transportar más combustible. Sin embargo, la pieza estará expuesta a un entorno de agua salada. En este tipo de aplicación usualmente se podrían utilizar aleaciones de aluminio, pero el magnesio es aún más ligero. Desafortunadamente, en un ambiente salino las aleaciones convencionales de magnesio están sujetas a corrosión.

Una posibilidad de diseño sería seleccionar una aleación de magnesio de alta pureza. Al minimizar las impurezas se mejora la resistencia a la corrosión, incluso en un entorno de agua salada. La caja de engranes de magnesio pudiera resultar hasta un 30 por ciento más ligera que un componente comparable de aluminio.

13-4 Berilio

El berilio es más ligero que el aluminio, con una densidad de 1.848 g/cm^3, y aun así es más rígido que el acero, con un módulo de elasticidad de 42×10^6 psi. Las aleaciones de berilio, que tienen límites elásticos de 30,000 a 50,000 psi, tienen altas resistencias específicas y, a altas temperaturas, mantienen estas cualidades, así como la rigidez (figura 13-9). En los sistemas de orientación por inercia, donde la deformación elástica debe ser mínima, se utiliza berilio de grado para instrumentos; los grados estructurales se utilizan en aplicaciones aerospaciales; en las nucleares, se aprovecha la transparencia del berilio a las radiaciones electromagnéticas.

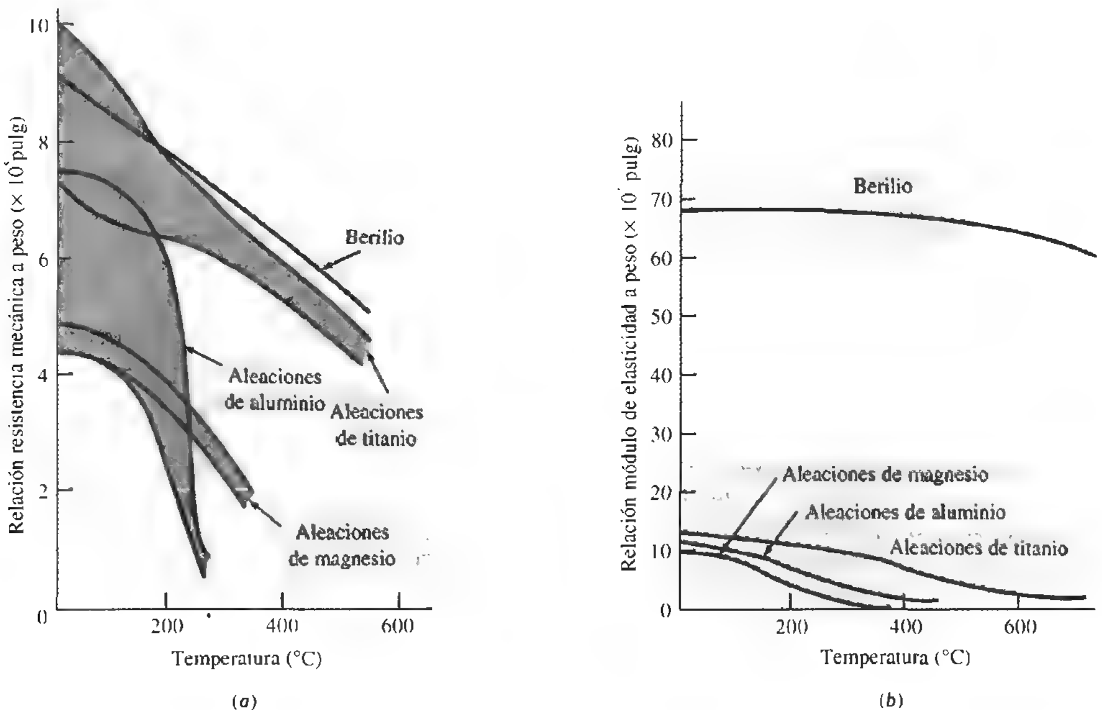


FIGURA 13-9 Comparación de las relaciones resistencia mecánica a peso (a) y módulo de elasticidad a peso (b) del berilio y otras aleaciones no ferrosas.

Desafortunadamente, el berilio es caro, frágil, reactivo y tóxico. Su producción es bastante complicada: se requiere primero la obtención de un sulfato de berilio a partir del mineral, después convertirlo en hidróxido de berilio, disolverlo y precipitarlo como un fluoruro; finalmente, hacerlo reaccionar con magnesio para producir el metal. La limitada disponibilidad del mineral y su costoso procesamiento elevan los precios del metal berilio. Éste tiene una estructura cristalina HC y una ductilidad limitada a temperatura ambiente; pero cuando se expone a la atmósfera a temperatura elevada, se oxida rápidamente formando BeO. Estos problemas requieren el uso de técnicas complejas de manufactura, como fundición en vacío, forja en vacío, y metalurgia de polvos, lo que eleva aún más el costo. Finalmente, el BeO para algunas personas es carcinógeno y, por tanto, se necesitan cuidados y equipos especiales al procesar este elemento.

EJEMPLO 13-7 **Diseño de un espejo para señalización por satélite**

Diseñe un espejo para un sistema de registro de imágenes por satélite.

SOLUCIÓN

Se requiere de un espejo grande para intercambiar señales con los satélites. El componente debe conservar dimensiones y geometrías precisas, si ha de efectuar las transmisiones con máxima eficiencia. Asimismo, debe ser tan ligero como sea posible, para ser puesto en órbita fácil mente. Por último, no deberá degenerarse durante su uso.

Los metales ligeros, aluminio, magnesio y berilio satisfacen este requisito. Sin embargo, debido a su baja temperatura de ebullición, el magnesio pudiera evaporarse en el vacío del espacio. A fin de mantener tamaño y forma más precisos, se necesita seleccionar un material que sufra un mínimo de deformación, incluso elástica. El diseño pudiera especificar al berilio, ya que su módulo de elasticidad es más de cuatro veces superior al del aluminio.

13-5 Aleaciones de cobre

Típicamente, el cobre se produce mediante un proceso pirometalúrgico (de alta temperatura): se concentra mineral de cobre con alto contenido de azufre y a continuación se convierte en una masa de sulfuro de hierro y de sulfuro de cobre. El oxígeno que se introduce en la masa convierte el sulfuro de hierro en óxido de hierro y el sulfuro de cobre en un cobre impuro, llamado **cobre blister**, que a continuación es purificado. Otros métodos incluyen lixiviar el cobre a partir de minerales de bajo azufre con un ácido débil y después extraerlo electrolíticamente de la solución.

Las aleaciones con base de cobre son más pesadas que el hierro. Aunque el límite elástico de algunas es alto, su resistencia mecánica específica típicamente es menor que las de aluminio o magnesio. Igualmente, tienen una mejor resistencia a la fatiga, a la termofluencia y al desgaste, que las de aluminio y magnesio ligeras. Muchas de las aleaciones de cobre tienen excelente ductilidad, resistencia a la corrosión y conductividad eléctrica y térmica. La mayor parte puede soldarse fácilmente o fabricarse en formas útiles. Sus aplicaciones incluyen componentes eléctricos (como alambres, bombas, válvulas y componentes de plomería), donde estas propiedades se utilizan con ventaja.

Estas aleaciones también son diferentes a otras ya que pueden seleccionarse sus componentes para producir un color decorativo apropiado. El cobre puro es rojo; la adición de zinc lo torna en amarillo y el níquel en plateado. La amplia variedad de aleaciones con base de cobre se mejoran con todos los mecanismos de endurecimiento que se han analizado. En la tabla 13-7 se resumen los efectos de estos métodos sobre sus propiedades mecánicas.

Los cobres con menos del uno por ciento de impurezas se utilizan para aplicaciones eléctricas. Pequeñas cantidades de cadmio, de plata y de Al_2O_3 mejoran su dureza, sin disminuir de manera significativa la conductividad. Las aleaciones de cobre de una sola fase se endurecen por trabajo en frío. Dos ejemplos de este efecto se muestra en la tabla 13-7. El cobre CCC tiene excelente ductilidad y un alto coeficiente de endurecimiento por deformación.

Aleaciones endurecidas por solución sólida Varias aleaciones basadas en cobre contienen grandes cantidades de elementos de aleación y aún así se mantienen como una sola fase En la figura 13-10 se muestran diagramas de fases binarios de importancia.

Las aleaciones de cobre-zinc, es decir de **latón**, con menos de 40% Zn, forman soluciones sólidas de una sola fase de zinc en el cobre. Las propiedades mecánicas, incluso la elongación

TABLA 13-7 Propiedades de aleaciones típicas de cobre obtenidas mediante diferentes mecanismos de endurecimiento.

Material	Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación	Mecanismo de endurecimiento
Cu puro, recocido	30,300	4,800	60	
Cu comercialmente puro, recocido a tamaño de grano grueso	32,000	10,000	55	
Cu puro comercial recocido a tamaño de grano fino	34,000	11,000	55	Tamaño de grano
Cu comercial puro, trabajado en frío 70%	57,000	53,000	4	Endurecimiento por deformación
Cu-35% Zn recocido	47,000	15,000	62	Solución sólida
Cu-10% Sn recocido	66,000	28,000	68	Solución sólida
Cu-35% Zn trabajado en frío	98,000	63,000	3	Solución sólida + endurecimiento por deformación
Cu-2% Be endurecido	190,000	175,000	4	Endurecimiento por envejecimiento
Cu-Al templado y revenido	10,000	60,000	5	Reacción martensítica
Bronce al manganeso fundido	71,000	28,000	30	Reacción eutectoide

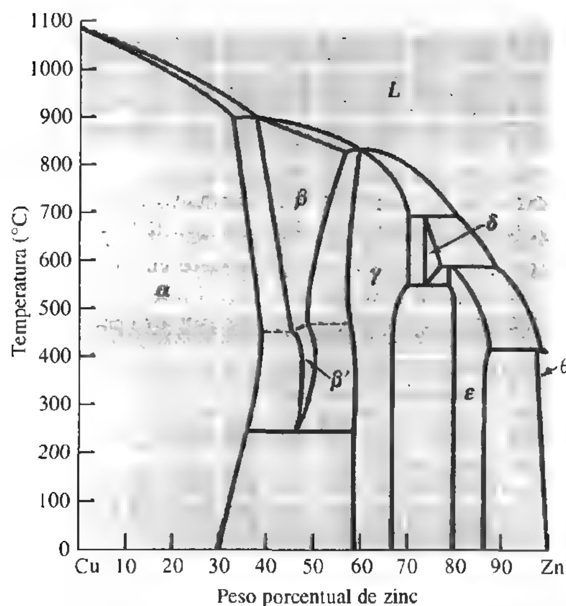
se incrementan conforme aumenta el contenido de zinc. Estas aleaciones se pueden trabajar en frío para conseguir piezas bastante complicadas y, aún así, resistentes a la corrosión. El bronce al manganeso es una aleación de particular alta resistencia, que también contiene zinc para endurecimiento por solución sólida.

Los bronces al estaño, a menudo conocidos como bronces fosforados, pueden contener hasta 10% Sn y conservarse en una sola fase. El diagrama de fases nos indica que la aleación contendrá el compuesto Cu_3Sn (ε). Sin embargo, la cinética de la reacción es tan lenta que pudiera no formarse el precipitado.

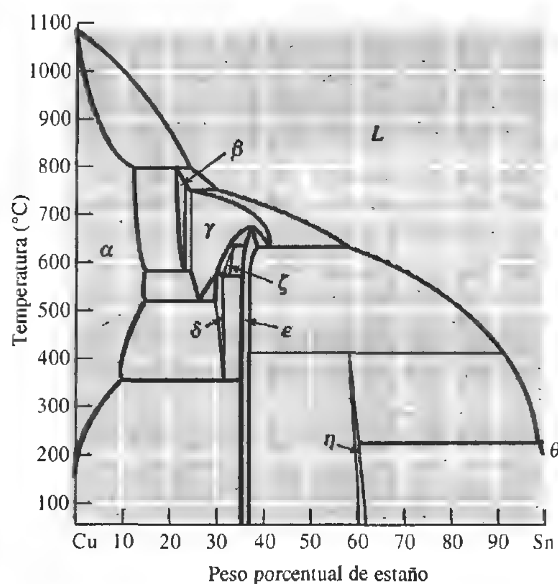
Las aleaciones que contienen menos de aproximadamente 9% Al o menos de 3% también son de una sola fase. Estos bronces al aluminio y al silicio tienen buenas características de conformación y, a menudo, se seleccionan por su excelente resistencia y tenacidad.

Aleaciones endurecibles por envejecimiento Varias aleaciones con base de cobre aportan una respuesta de endurecimiento por envejecimiento, incluyendo las de circonio-cobre, cromo-cobre y berilio-cobre. Estas úlimas se utilizan debido a su alta resistencia, su alta rigidez (lo que las hace útiles como resortes) y su capacidad para no producir chispas (lo que favorece su uso, como herramientas, cerca de gases y fluidos inflamables).

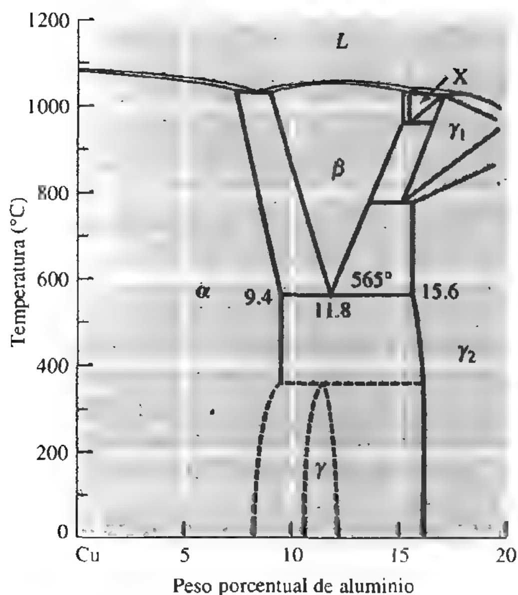
Transformaciones de fase Los bronces de aluminio que contienen más de 9% Al pueden formar fase β al calentarse por encima de los 565°C, la temperatura eutectoide [figura 13-10(c)]. En el enfriamiento subsecuente, la reacción eutectoide produce una estructura laminar, o perlita, que contiene un compuesto γ_2 frágil. Normalmente no ocurre reacción peritectoide de baja temperatura, $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \gamma$. El producto eutectoide es relativamente débil y frágil, pero se puede templar rápidamente β para producir martensita, es decir β', que tiene alta resistencia y baja ductilidad. Cuando después β' pasa por el revenido se obtiene una combinación de alta resistencia, buena ductilidad y excelente tenacidad, al precipitarse placas finas de α (figura 13-11).



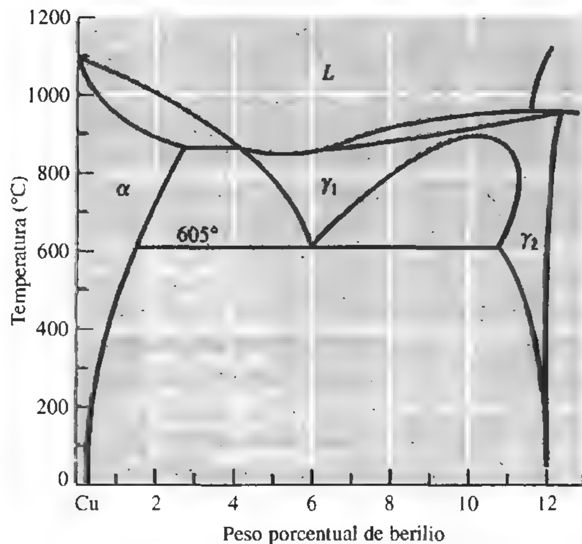
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 13-10 Diagramas de fases binarios para los sistemas (a) cobre-zinc, (b) cobre-estañc (c) cobre-aluminio y (d) cobre-berilio.

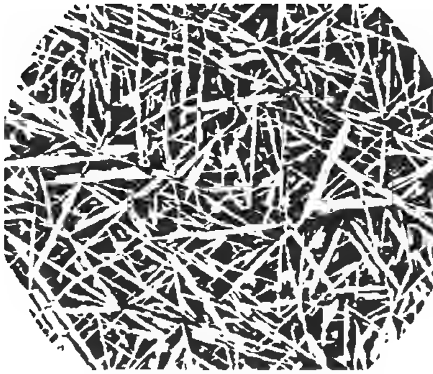


FIGURA 13-11 Microestructura de un bronce de aluminio templado y revenido, que contiene placas α en una matriz β (×150) (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a Ed., American Society for Metals, 1972.*)

Aleaciones cobre-plomo Virtualmente cualquiera de las aleaciones forjadas pueden contener hasta 4.5% Pb. Este elemento forma una reacción monotéctica con el cobre y toma forma de pequeñas esferas como último líquido en solidificar, mejorando así las características de maquinabilidad.

Cantidades aún mayores de plomo son utilizadas para las aleaciones de fundición de cobre. Esto proporciona lubricación y una estructura de incrustaciones (en las esferas de plomo blando quedan incrustadas partículas de arena), la cual minimiza el desgaste.

El uso de las aleaciones de cobre y plomo, sin embargo, tiene consecuencias ambientales importantes. Se sabe que el plomo es causa de una diversidad de problemas de salud. Su uso en aparatos de plomería, por ejemplo, puede aumentar sus niveles en el agua potable. Métodos alternos, como la introducción de fósforo en el cobre, pueden obtener la buena maquinabilidad necesaria para producir económicamente componentes de cobre.

EJEMPLO 13-8 Diseño y selección de materiales para un interruptor eléctrico

Diseñe los contactos para un interruptor que abra y cierre un circuito eléctrico de corriente elevada.

SOLUCIÓN

Cuando el interruptor abre o cierra, la unión entre las superficies de conducción puede causar desgaste y resultar en un mal contacto y en arqueo. Una dureza elevada minimizaría el desgaste, pero los materiales deben permitir que pase la alta corriente a través de la conexión, sin sobrecalentarse ni arquearse.

Por tanto, el diseño debe conseguir a la vez una buena conductividad eléctrica y una buena resistencia al desgaste. Sería, quizás, ideal una aleación relativamente pura de cobre endurecida por dispersión, con una fase dura que no interrumpa la red de este metal. En una aleación $Cu\text{-}Al_2O_3$, las partículas duras del óxido cerámico proporcionan la resistencia al desgaste, sin interferir con la conductividad eléctrica de la matriz de cobre.

EJEMPLO 13-9 Diseño de un tratamiento térmico para un engrane de aleación Cu-Al

Diseñe el tratamiento térmico requerido para producir un engrane con bronce de aluminio de alta resistencia, con 10% Al.

SOLUCIÓN

El bronce de aluminio se puede endurecer con tratamientos térmicos de templado y revenido. Para el Cu-10% Al se debe calentar por encima de 900°C a fin de obtener 100% β [figura 13-10(c)]. La temperatura eutectoide para la aleación es 565°C. Por lo que el tratamiento térmico recomendado es:

1. Calentar la aleación hasta 950°C y mantenerla así para producir 100% β.
2. Templar la aleación a temperatura ambiente, para hacer que β se transforme en martensita, β', sobresaturada en cobre.
3. Revenir por debajo de 565°C; a 400°C sería adecuado. Durante el revenido, la martensita se transforma en α y en γ_2. La cantidad de γ_2 que se forma a 400°C es:

$$\% \ \gamma_2 = \frac{10 - 9.4}{15.6 - 9.4} \times 100 = 9.7\%$$

4. Enfríe rápidamente a temperatura ambiente, para que no se forme γ en equilibrio.

Note que si el revenido se hubiera efectuado por debajo de 370°C, se formaría γ en vez de γ_2.

13-6 Níquel y cobalto

Las aleaciones de níquel y cobalto se utilizan para protección contra la corrosión y para lograr tolerancia a altas temperaturas, aprovechando que sus puntos de fusión y sus resistencias son elevados. El níquel es CCC y tiene buena conformabilidad; el cobalto es un metal alotrópico, con estructura CCC por encima de 417°C y estructura HC a temperaturas inferiores. Se utilizan aleaciones especiales de cobalto para obtener resistencias al desgaste excepcionales y, debido a su tolerancia a los fluidos del cuerpo humano, para fabricación de prótesis. Las aleaciones típicas y sus aplicaciones aparecen en la tabla 13-8.

Níquel y Monel El níquel y sus aleaciones tienen excelentes resistencias a la corrosión y características de conformado. Cuando se le agrega cobre al níquel, la resistencia máxima se obtiene cerca del 60% Ni. Varias aleaciones llamadas Monel, con aproximadamente esta composición se utilizan por su fuerza y su tolerancia a la corrosión en agua salada y a temperaturas elevadas. Algunos de los Monel contienen pequeñas cantidades de aluminio y titanio. Estas aleaciones muestran una respuesta al endurecimiento por envejecimiento mediante la precipitación de γ', un precipitado coherente de Ni_3Al o de Ni_3Ti, que prácticamente duplica las propiedades a la tensión. Los precipitados resisten el sobreenvejecimiento a temperaturas hasta de 425°C (figura 13-12).

Es posible obtener varias propiedades especiales en aleaciones de níquel, por ejemplo, para producir imanes permanentes, en virtud de su comportamiento ferromagnético. Una aleación Ni-50% Ti tiene el efecto de memoria de la forma, analizado en el capítulo 11. Una Ni-36% Fe (Invar) prácticamente no efectúa expansión alguna al calentarse; este efecto se aprovecha para producir materiales compuestos bimetálicos.

Superaleaciones Las **superaleaciones** son las de níquel, hierro-níquel y cobalto que contienen grandes cantidades de elementos de aleación, a fin de producir una combinación de alta resistencia mecánica a las temperaturas elevadas: a la termofluencia, incluso al llegar hasta los 1000°C y además resistencia a la corrosión. Sin embargo, estas propiedades se obtienen a pesar de que las temperaturas de fusión de las aleaciones son aproximadamente iguales que en los aceros. Algunas aplicaciones típicas son las aletas y las aspas de motores y turbinas a reacción; intercambiadores de calor; partes de recipientes para reacciones químicas y equipo para tratamiento térmico.

TABLA 13-8 Composiciones, propiedades y aplicaciones de aleaciones seleccionadas de níquel y cobalto.

Material	Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación	Mecanismo de endurecimiento	Aplicaciones
Ni puro (99.9% Ni)	50,000	16,000	45	Recocido	Resistencia a la corrosión
	95,000	90,000	4	Trabajo en frío	Resistencia a la corrosión
Aleaciones Ni Cu:					
Monel 400 (Ni-31.5% Cu)	78,000	39,000	37	Recocido	Válvulas ,bombas, intercambiadores de calor
Monel K 500 (Ni-29% Cu-2.7% Al-0.6% Ti)	150,000	110,000	30	Envejecido	Flechas, resortes, impulsores
Superaleaciones Ni:					
Inconel 600 (Ni-15.5% Cr-8% Fe)	90,000	29,000	49	Carburos	Equipo de tratamiento térmico
Hastelloy B-2 (Ni-28% Mo)	130,000	60,000	61	Carburos	Resistencia a la corrosión
DS-Ni (Ni-2% ThO_2)	71,000	48,000	14	Dispersión	Turbinas de gas
Fe-Ni superaleaciones:					
Incoly 800 (Ni-46% Fe-21% Cr)	89,000	41,000	37	Carburos	Intercambiadores de calor
Co superaleaciones:					
Stelly 6B (60% Co-30% Cr-4.5% W)	177,000	103,000	4	Carburos	Resistencia al desgaste abrasivo

Para obtener alta resistencia mecánica y soporte a la termofluencia, los elementos de aleación deben producir una microestructura fuerte y estable a temperaturas elevadas. Para ello generalmente se emplean los endurecimientos por solución sólida, por dispersión y por precipitación.

Endurecimiento por solución sólida El endurecimiento por solución sólida se obtiene mediante grandes adiciones de cromo, molibdeno y tungsteno y pequeños añadidos de tantalio, circonio, niobio y boro. Los efectos de este método de endurecimiento son estables y, en consecuencia, hacen que la aleación sea resistente a la termofluencia, particularmente cuando se utilizan átomos grandes como los de molibdeno y tungsteno (que se difunden con lentitud).

Endurecimiento por dispersión de carburos Todas las aleaciones contienen una pequeña cantidad de carbono que, al combinarse con otros elementos de aleación, producen una red de partículas finas y estables de carburo, la cual interfiere con el movimiento de dislocaciones e impide el deslizamiento en los bordes de grano. Los carburos incluyen al TiC, BC, ZrC, TaC, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, Mo_6C, y el W_6C, aunque a menudo son más complejos y contienen varios elementos de aleación. Debido a estos carburos, la estelita 6B, una superaleación con base en cobalto tiene una extremadamente buena resistencia al desgaste a altas temperaturas.

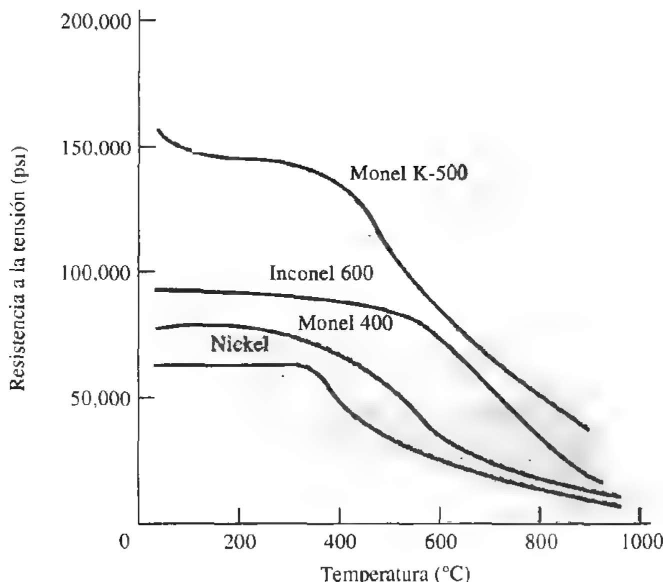


FIGURA 13-12 Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tensión de varias aleaciones con base en níquel.

Endurecimiento por precipitación Muchas de las superaleaciones de níquel y de níquel-hierro que contienen aluminio y titanio forman el precipitado γ' coherente (Ni_3Al o Ni_3Ti durante el envejecimiento. Las partículas γ' (figura 13-13) tienen una estructura cristalina y un parámetro de red similar a la de matriz de níquel; esta similitud resulta en una baja energía superficial y minimiza el sobreenvejecimiento de las aleaciones; así, se logra una buena resistencia y tolerancia a la termofluencia incluso a temperaturas altas.

Al variar la temperatura de envejecimiento, se pueden producir precipitados de varios tamaños. Los precipitados pequeños, que se forman a bajas temperaturas de envejecimiento pueden

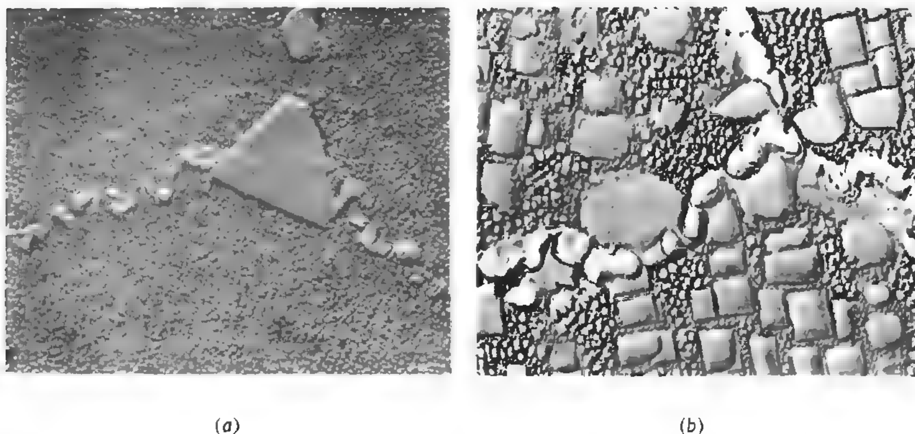


FIGURA 13-13 (a) Microestructura de una superaleación con carburos en los bordes de grano y precipitados γ' en la matriz (×15 000). (b) Microestructura de una superaleación envejecida a dos temperaturas, produciendo precipitados cúbicos de γ' tanto grandes como pequeños (×10 000). (*De* Metals Handbook, *Vol. 9, 9a Ed., American Society for Metals, 1985.*)

crecer, hasta alcanzar tamaños grandes equivalentes a los producidos a temperaturas más altas y, éstos incrementan el porcentaje volumétrico de γ′, y por tanto la resistencia mecánica [figura 13-13(b)].

El uso a alta temperatura de las superaleaciones se puede mejorar si se utiliza un recubrimiento cerámico o de un compuesto intermetálico. Un método para ello es primero recubrir la superaleación con una capa de adherente metálico compuesto de una aleación compleja NiCoCrAlY, a continuación, aplicar una capa externa de un cerámico basado en CrO_2. El recubrimiento ayuda a reducir la oxidación de la superaleación, y permite que los motores a reacción operen a temperaturas más altas y con una mayor eficiencia.

EJEMPLO 13-10 Diseño y selección de materiales para un motor a reacción de alto rendimiento

Diseñe una superaleación con base a níquel a fin de producir aspas de turbina para un motor de avión de turbina de gas, que tendrá un tiempo de ruptura a la termofluencia particularmente largo a temperaturas que se acerquen a 1100°C.

SOLUCIÓN

Primero, se necesita una microestructura muy estable. La adición de aluminio o de titanio permite la precipitación de hasta un 60 por ciento de volumen de la fase γ′ durante el tratamiento térmico y puede permitir que la aleación opere a temperaturas que se acerquen a 0.85 veces la temperatura de fusión absoluta. La adición de carbono y de elementos de aleación como el tantalio y el hafnio permite la precipitación de carburos de aleación, los cuales impiden que a altas

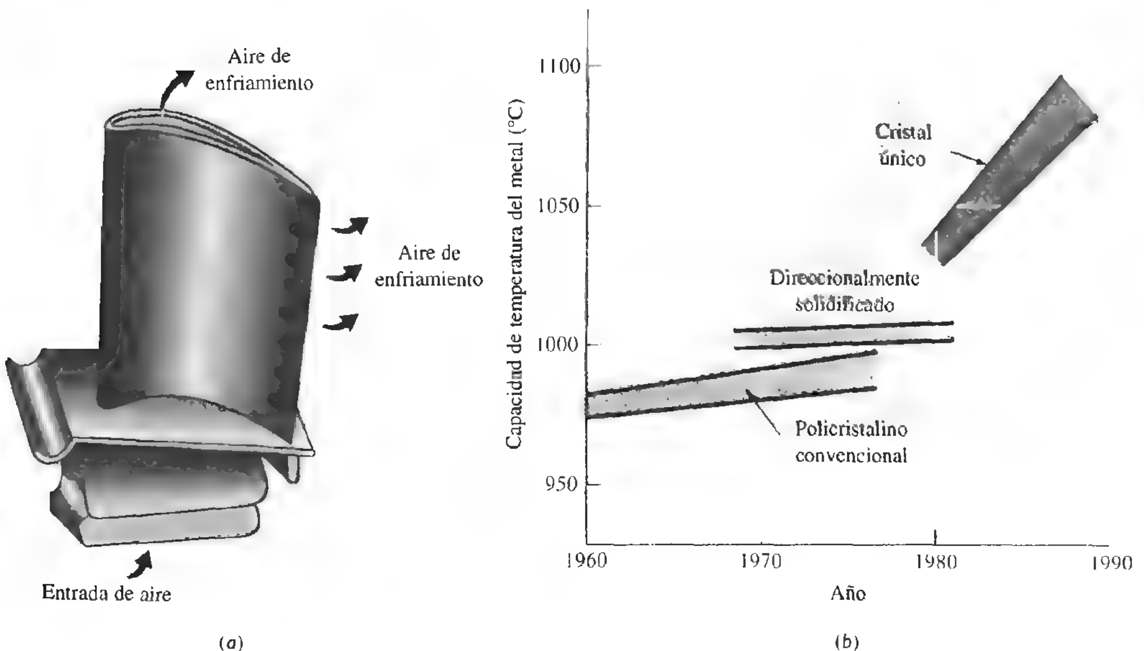


FIGURA 13-14 (a) Aspa de turbina diseñada para un enfriamiento activo mediante gas. (b) Las capacidades a altas temperaturas de las superaleaciones se han incrementado con mejorías en sus métodos de manufactura (para el ejemplo 13-10).

temperaturas se deslicen los bordes de grano. Otros elementos aleantes, incluyendo el molibdeno y el tungsteno, aportan endurecimiento por solución sólida.

Segundo, se podría producir un aspa de turbina solidificada direccionalmente o incluso de un solo cristal (capítulo 10). En la solidificación direccional sólo se forman granos columnares, eliminando bordes de grano transversos que pudieran nuclear grietas. En la solidificación de un solo cristal no hay bordes de grano, y para esto se utilizaría el proceso de fundición por recubrimiento, pasando posteriormente la superaleación líquida a través de un filtro, para atrapar cualquier inclusión minúscula, antes de que el metal sea introducido en el molde de recubrimiento cerámico.

Más adelante se trata térmicamente la pieza de fundición para conseguir que los carburos y γ' se precipiten con tamaño y distribución correctos. Se pueden utilizar varias temperaturas de envejecimiento, para lograr que se forme el porcentaje más grande posible de γ' en volumen.

Finalmente, el aspa pudiera contener, a lo largo, pequeños canales de enfriamiento: el aire para la combustión del motor puede pasar a través de éstos, proporcionando un enfriamiento activo al aspa, antes de reaccionar con el combustible en la cámara de combustión.

La figura 13-14 muestra las mejorías en rendimiento que pueden obtenerse con estos métodos de diseño.

13-7 Aleaciones de titanio

El titanio se produce a partir del TiO_2 mediante el proceso Kroll. El TiO_2 se convierte en $TiCl_4$, que después se reduce a metal de titanio por medio del sodio o del magnesio. El titanio tiene una resistencia a la corrosión excelente, resistencia mecánica específica alta y buenas propiedades a altas temperaturas. Las resistencias hasta de 200,000 psi, sumadas a una densidad de 4.505 g/cm^3, proporcionan excelentes propiedades mecánicas. Una película adherente y protectora de TiO_2 proporciona por debajo de 535°C excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación. Arriba de esa temperatura la película de óxido se desintegra y los átomos pequeños como los de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, fragilizan al titanio.

Por la excelente resistencia a la corrosión del titanio, existe la posibilidad de usarlo en equipos de procesamiento químico, componentes marinos e implantes biomédicos. Es también un material importante para aplicaciones aerospaciales como componentes del bastidor aéreo y del motor de un turborreactor. Combinado con niobio, forma un compuesto intermetálico superconductor, con el níquel, la aleación resultante muestra el efecto de memoria de la forma y con el aluminio se produce una nueva clase de aleaciones intermetálicas, según se analizó en el capítulo 10.

El titanio es alotrópico, con estructura cristalina HC (α) a bajas temperaturas y estructura CC (β) por encima de 882°C. Los elementos aleantes le proporcionan endurecimiento por solución sólida y cambian su temperatura de transformación alotrópica. Estos elementos pueden dividirse en cuatro grupos (figura 13-15). Adiciones como el estaño y el circonio le aportan endurecimiento por solución sólida, sin afectar su temperatura de transformación. El aluminio, el oxígeno, el hidrógeno y otros elementos estabilizadores de la fase alfa calfagénicos incrementan la temperatura a la cual α se transforma en β. Los estabilizadores de la fase beta como el vanadio, el tantalio, el molibdeno y el niobio reducen la temperatura de transformación, incluso haciendo que β sea estable a temperatura ambiente. Finalmente, el manganeso, el cromo y el hierro provocan una reacción eutectoide, reduciendo su temperatura a la cual la transformación α-β ocurre y, a la vez, produciendo una estructura bifásica a temperatura ambiente. En la tabla 13-9 se enlistan varias clases de titanio y de sus aleaciones.

Titanio comercialmente puro Se utiliza titanio sin alear debido a su elevada resistencia a la corrosión. Impurezas como el oxígeno incrementan la fortaleza del titanio (figura 13-16), pero reducen su resistencia a la corrosión. Las aplicaciones incluyen intercambiadores de calor. tuberías, reactores, bombas y válvulas para las industrias químicas y petroquímica.

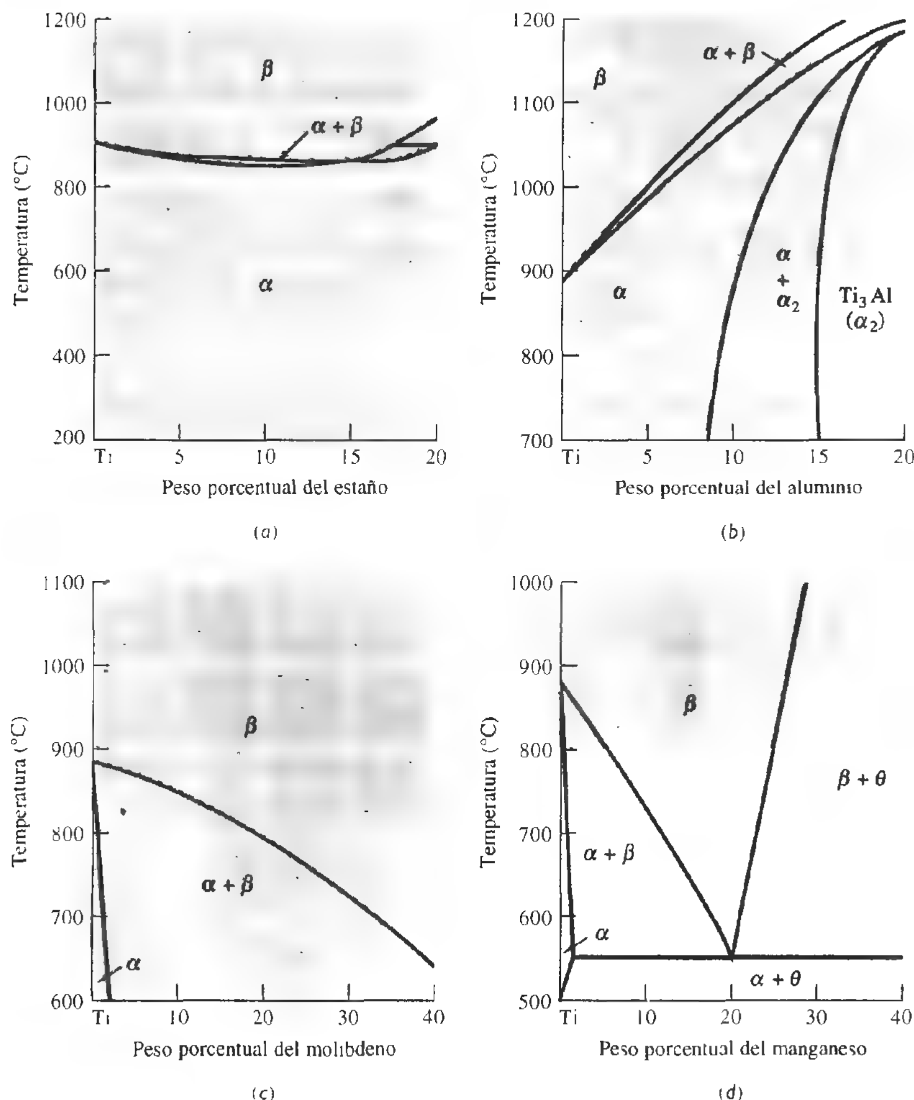


FIGURA 13-15 Porciones de los diagramas de fases para (a) titanio-estaño, (b) titanio-aluminio, (c) titanio-molibdeno y (d) titanio-manganeso.

Aleaciones de titanio alfa Las aleaciones totalmente en la fase alfa más comunes contienen 5% Al y 2.5% Sn; estos metales proporcionan endurecimiento por solución sólida al alfa HC. Esta clase de aleaciones se recuecen a altas temperaturas en la región β. Un enfriamiento rápido provoca una estructura de grano α acicular o Widmanstatten (figura 13-17) con buena

TABLA 13-9 Propiedades de aleaciones seleccionadas de titanio

Material	Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	% de elongación
Ti comercialmente puro:			
99.5% Ti	35,000	25,000	24
90.0% Ti	80,000	70,000	15
Aleaciones Ti Alfa:			
5% Al-2.5% Sn	125,000	113,000	15
Aleaciones Ti Beta:			
13% V-11% Cr-3% Al	187,000	176,000	5
Aleaciones Ti Alfa-Beta:			
6% Al-4% V	150,000	140,000	8

resistencia a la fatiga; con el enfriamiento en horno se consigue una estructura α más en forma de placas, con mejor resistencia a la termofluencia.

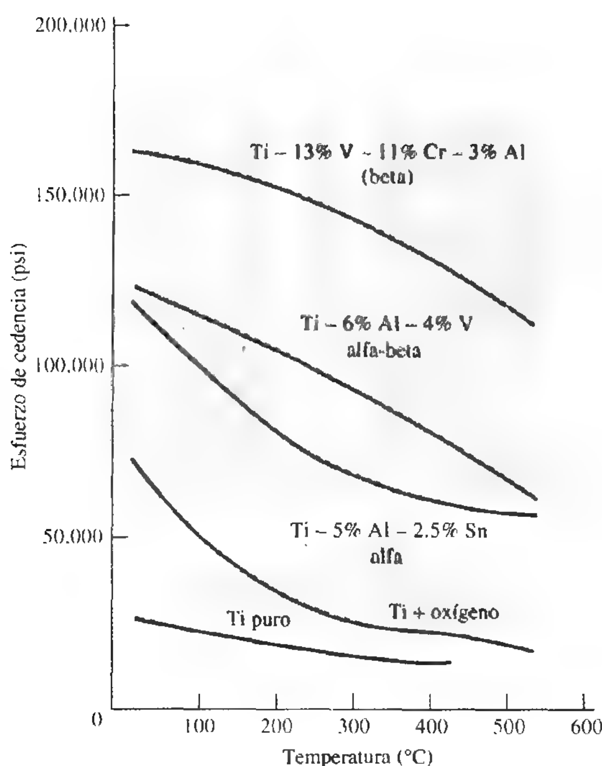


FIGURA 13-16 Efecto de la temperatura sobre el límite elástico de aleaciones seleccionadas de titanio.

Aleaciones de titanio beta Aunque adiciones grandes de vanadio y molibdeno producen una estructura completamente β a temperatura ambiente, ninguna de las llamadas aleaciones beta están aleadas a tal grado. A cambio son tan ricas en estabilizadores β, que un enfriamiento rápido produce una estructura metaestable totalmente β. El endurecimiento se obtiene debido a la gran cantidad de elementos aleantes endurecedores por solución sólida y también por envejecimiento de la estructura β metaestable, para permitir que se precipite α. Las aplicaciones incluyen sujetadores de alta resistencia mecánica, vigas y piezas aeroespaciales.

Aleaciones de titanio alfa-beta Con un adecuado balanceo de los estabilizadores α y β, se produce una mezcla de fases α y β a temperatura ambiente. La combinación Ti-6% Al-4% V, es un ejemplo de este procedimiento es la más común de todas las aleaciones de titanio. Debido a que éstas contienen dos fases, se pueden usar tratamientos térmicos para controlar sus microestructuras y propiedades.

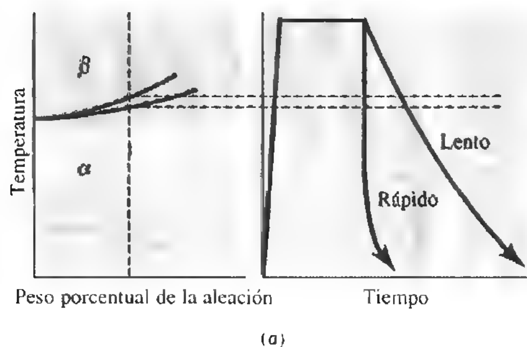
El recocido logra una combinación de alta ductilidad, propiedades uniformes y buena resistencia mecánica. La aleación se calienta justo por debajo de la temperatura de transición β, permitiendo que quede una pequeña cantidad α, e impidiendo el crecimiento de grano (figura 13-18). Un enfriamiento lento causa la formación de granos α equiaxiales; esta estructura proporciona buena ductilidad y conformabilidad y, al mismo tiempo, dificulta la nucleación de grietas de fatiga. Un enfriamiento más rápido, particularmente desde arriba de la temperatura de transición α–β, produce una fase α acicular o de tejido de canasta (figura 13-18). Aunque en esta estructura las grietas por fatiga se pueden nuclear más fácilmente, deben seguir una trayectoria tortuosa a lo largo de los bordes entre α y β. Esta situación causa baja proporción de crecimiento de grietas de fatiga, buena tenacidad a la fractura y buena resistencia a la termofluencia.

Al templar la fase β a partir de una temperatura alta, se pueden producir dos tipos de microestructuras. El diagrama de fases de la figura 13-19 incluye una línea punteada que indica el inicio de la formación martensita, la cual sirve de base para un tratamiento de templado y revenido. La fase β se transforma en martensita de titanio (α') en una aleación que, al enfriarse, cruza la línea M_s. La martensita de titanio es una fase sobresaturada relativamente blanda. Al recalentar α', ocurre el revenido por precipitación de β a partir del α' sobresaturada:



$$\alpha' \rightarrow \alpha + \text{precipitados } \beta$$

Inicialmente, los precipitados β finos incrementan la resistencia mecánica en comparación con α', contrario de lo que se consigue al revenir una martensita de acero. Sin embargo, cuando el revenido se efectúa a una temperatura demasiado alta ocurre el reblandecimiento.



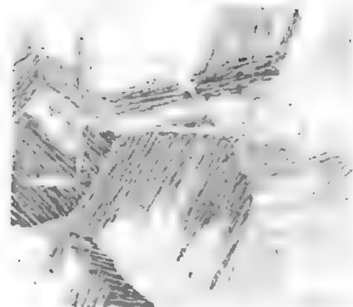
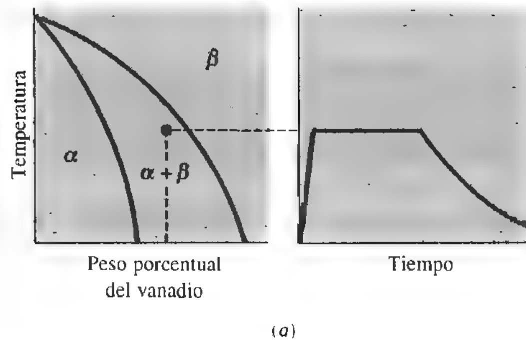
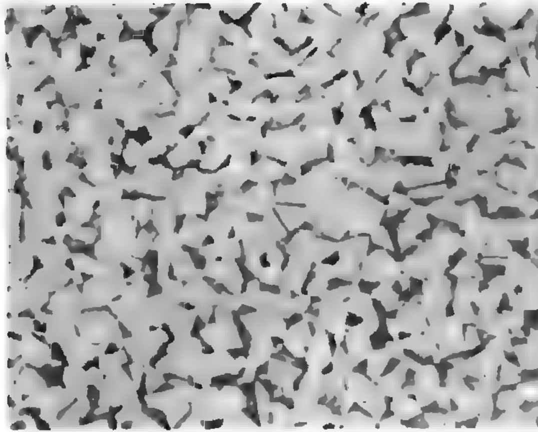


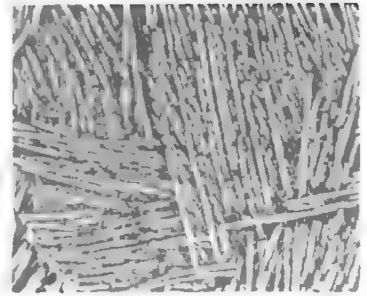
FIGURA 13-17 (a) Recocido y (b) microestructura de un titanio alfa enfriado rápidamente (×100). Tanto el precipitado de los bordes de grano como las placas Widmanstatten son alfa. (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a. Ed., American Society for Metals, 1972.*)



(a)

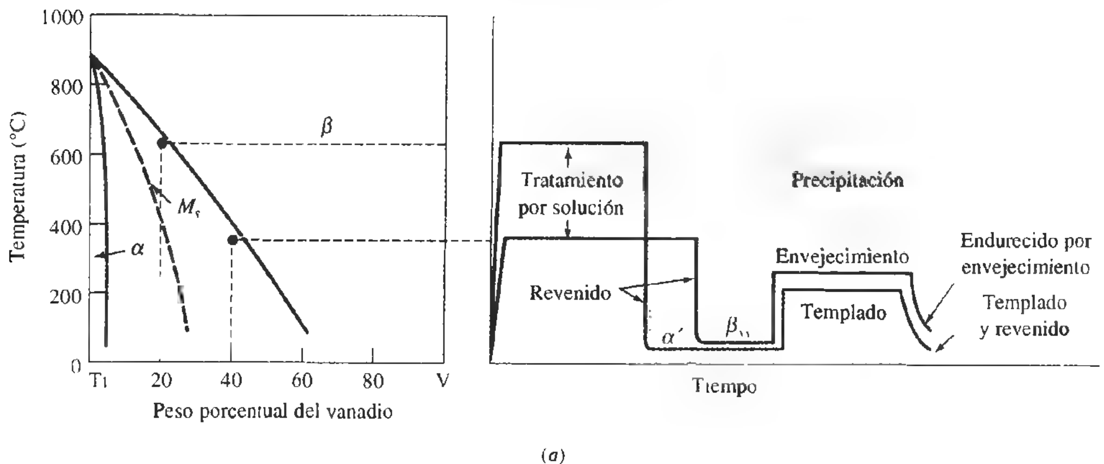


(b)



(c)

FIGURA 13-18 Recocido de una aleación alfa-beta de titanio. (a) El recocido se efectúa justo por debajo de la temperatura de transición α–β, (b) un enfriamiento lento forma granos a equiaxiales (×250) y (c) un enfriamiento rápido resulta en granos α aciculares (×2500). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a Ed., American Society for Metals, 1972.*)



(a)

FIGURA 13-19 (a) Tratamiento térmico

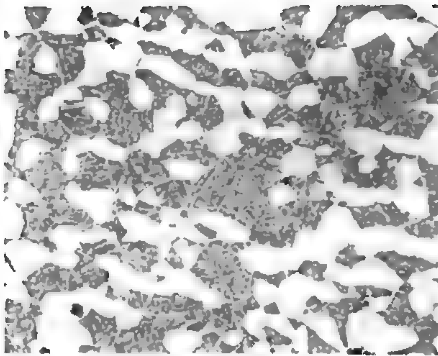
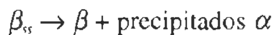


FIGURA 13-19 (b) microestructura de las aleaciones de titanio alfa-beta. La estructura contiene α primario (granos blancos grandes) y una matriz β oscura con agujas de α formadas durante el envejecimiento (×250). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a Ed., American Society for Metals, 1972.*)

Las aleaciones α-β con una concentración de componentes más alta se endurecen por envejecimiento. Cuando la fase β de estas aleaciones se templa, se mantiene una β_{ss} sobresaturada en titanio. Al envejecer a β_{ss} la fase α se precipita hacia una estructura Widmanstatten. mejorando así la resistencia y la tenacidad a la fractura (figura 13-19):



$$\beta_{ss} \rightarrow \beta + \text{precipitados } \alpha$$

Las aplicaciones típicas de las aleaciones alfa-beta tratadas térmicamente son los componentes para estructuras aéreas, cohetes, turborreactores y trenes de aterrizaje. Algunas aleaciones, incluyendo Ti-6% Al-4% V son superplásticas y pueden ser deformadas hasta en un mil por ciento.

EJEMPLO 13-11 Diseño de un intercambiador de calor

Diseñe un intercambiador de calor para la industria petroquímica de 5 pies de diámetro y 30 pies de largo (figura 13-20).

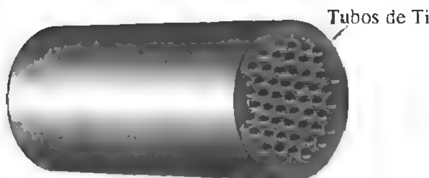


FIGURA 13-20 Esbozo de un intercambiador de calor con tubos de titanio (para el ejemplo 13-11).

SOLUCIÓN

El intercambiador de calor debe cumplir varios criterios de diseño: primero, una buena resistencia a la corrosión, para manejar productos agresivos de la refinación del petróleo debe operar a temperaturas relativamente altas; el material debe deformarse sin dificultad en hojas y tubos, para fabricar el intercambiador de calor y además debe ser fácilmente soldable, a fin de unir los tubos al cuerpo del intercambiador de calor.

El titanio pudiera ser una buena elección para conseguir resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas siempre y cuando la temperatura máxima de operación de éste por debajo de

535°C, para que la película de óxido sea estable. Un titanio comercialmente puro proporciona la mejor resistencia a la corrosión.

Asimismo, tiene adecuadas características de conformado y de soldadura y, por tanto, sería la selección más lógica. Si el titanio puro no proporciona suficiente resistencia mecánica, una alternativa sería una aleación de titanio alfa, la cual tiene buena resistencia a la corrosión, características de conformado y soldabilidad aceptables y, además, también mayor fuerza.

EJEMPLO 13-12 Diseño de una biela

Diseñe una biela de alto rendimiento para el motor de un automóvil de carreras (figura 13-21).

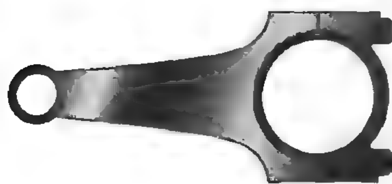


FIGURA 13-21 Esbozo de una biela (para el ejemplo 13-12).

SOLUCIÓN

Un motor de carreras de alto rendimiento requiere materiales que puedan operar a altas temperaturas, ser sometidos a grandes esfuerzos y, al mismo tiempo, deben hacer que el motor sea ligero. En automóviles normales, generalmente las bielas son de acero forjado o de hierro fundido maleable. Al remplazar con titanio estos metales, se puede reducir considerablemente el peso del motor.

Para conseguir una resistencia mecánica elevada se consideraría una aleación de titanio alfa-beta. Una buena aleación sería Ti-6% Al-4% V debido a su disponibilidad. La aleación, que está en la parte completamente β del diagrama de fases se calienta hasta 1065°C. Al templarla, se formará martensita de titanio; el revenido siguiente producirá una microestructura que contendrá precipitados de β en una matriz α.

Cuando el tratamiento térmico se realiza en la región de la fase β, la martensita tiene una estructura acicular, lo que reduce la rapidez con la cual puede crecer una grieta por efecto de fatiga.

■

13-8 Metales refractarios

Los **metales refractarios**, tungsteno, molibdeno, tantalio y niobio (o columbio) tienen temperaturas de fusión excepcionalmente altas (por arriba de 1925°C) y, en consecuencia, potencial para servir a altas temperaturas. Sus aplicaciones incluyen filamentos para focos, toberas para cohetes, generadores de energía nuclear, capacitores y equipo para procesos químicos. Sin embargo, son de alta densidad, limita su resistencia específica (tabla 13-10).

Oxidación Los metales refractarios empiezan a oxidarse entre 200°C y 425°C y rápidamente se contaminan o se fragilizan. En consecuencia, deben tomarse precauciones especiales durante la fundición, el trabajo en caliente, la soldadura o la metalurgia de polvos. Igualmente, deben ser protegidos durante su vida útil si es a temperaturas elevadas. Por ejemplo, en un foco, el filamento de tungsteno se protege con vacío.

TABLA 13-10 Propiedades de los metales refractarios.

Metal	Temperatura de fusión (°C)	Densidad (g/cm³)	T = 1000°C Resistencia a la tensión (psi)	Esfuerzo de cedencia (psi)	Temperatura de transición (°C
Nb	2468	8.57	17,000	8,000	–140
Mo	2610	10.22	50,000	30,000	30
Ta	2996	16.6	27,000	24,000	–270
W	3410	19.25	66,000	15,000	300

En ciertas aplicaciones, los metales pueden ser recubiertos con siliciuro o aluminuro. El recubrimiento debe (a) tener una temperatura de fusión elevada, (b) ser compatible con el metal refractario, (c) proporcionar una barrera de difusión para impedir que los contaminantes lleguen al metal subyacente, y (d) tener un coeficiente de expansión térmica similar a la del metal refractario. Existen recubrimientos que protegen al metal hasta aproximadamente 1650°C.

Características de conformado Los metales refractarios, que tienen estructura cristalina CC, poseen una temperatura de transición de dúctil a frágil. Como las temperaturas de transición del niobio y del tantalio son inferiores a la temperatura ambiente, estos dos metales se pueden conformar fácilmente. Sin embargo, el molibdeno y el tungsteno recocidos, normalmente tienen una temperatura de transición superior a la del ambiente, lo cual los hace frágiles. Afortunadamente, si estos metales se trabajan en caliente para producir una microestructura fibrosa, se reduce la temperatura de transición y se mejoran sus características de conformado.

Aleaciones Mediante la aleación se pueden obtener grandes incrementos en sus propiedades mecánicas, tanto para la temperatura ambiente como para las altas temperaturas. El tungsteno con el hafnio o el renio con el carbono pueden funcionar hasta 2100°C. Típicamente, estas aleaciones se endurecen por solución sólida; de hecho, el tungsteno y el molibdeno forman una serie completa de soluciones sólidas, muy similares al cobre y al níquel. Algunas aleaciones, como la de W 2%-ThO_2, se endurecen por la dispersión de partículas de óxido, durante su manufactura con la metalurgia de polvos. Los materiales compuestos, como el niobio reforzado con fibras de tungsteno, también pueden mejorar sus propiedades para las temperaturas elevadas.

RESUMEN

Las aleaciones no ferrosas, es decir, las basadas en metales distintos al hierro, tienen un rango enorme de propiedades físicas y mecánicas. De un grupo de aleaciones a otro, se encuentran extremos en densidad, resistencia específica, temperatura de fusión y resistencia a la corrosión. Como conjunto, sin embargo, en las aleaciones no ferrosas se aprovechan todos los mecanismos de endurecimiento analizados en capítulos anteriores; gran parte de su comportamiento se puede explicar en esos mismos términos.

- Los "metales ligeros" incluyen aleaciones de baja densidad basadas en aluminio, magnesio y berilio. Éstas, en función de su baja densidad, tienen una elevada resistencia específica y, como resultado, se encuentran en muchas aplicaciones aeroespaciales. Igualmente, en un gran número

se aprovecha la excelente resistencia a la corrosión y la conductividad eléctrica del aluminio. En estas aleaciones, el proceso de endurecimiento más importante y poderoso es el de envejecimiento. El aluminio y el magnesio están restringidos a usos a baja temperatura, debido a la pérdida de sus propiedades mecánicas como resultado del sobreenvejecimiento o recristalización. Por otra parte, el berilio, con una excepcional relación resistencia-peso mantiene su resistencia a altas temperaturas, y es inusualmente rígido. Las aleaciones de titanio tienen densidades y resistencias a las temperaturas intermedias, junto con una excelente resistencia a la corrosión, lo cual las hace útiles en aplicaciones aerospaciales y en procesos químicos. Estas aleaciones muestran una poderosa respuesta al endurecimiento por envejecimiento y a los tratamiento térmicos de templado y revenido.

- Las aleaciones de níquel y cobalto, incluyendo las super-aleaciones también tienen buenas propiedades, incluso a temperaturas mayores. Esto en combinación con su buena resistencia a la corrosión, hace que estas aleaciones encuentren mucho uso en motores de aeronaves y en equipos de procesos químicos. Generalmente, su endurecimiento se obtiene, incluso a altas temperaturas, por el envejecimiento o mediante los endurecimientos por solución sólida y por dispersión debido a los carburos de aleación.
- Sin embargo los metales refractarios pueden operar a temperaturas todavía más elevadas, aunque deben ser protegidos contra la oxidación mediante atmósferas o recubrimientos apropiados.
- Las aleaciones de cobre pueden endurecerse utilizando todos los métodos analizados en el libro y se les encuentra en una gran cantidad de aplicaciones, particularmente en la electrónica; además, en la generación y transmisión de energía eléctrica y en el procesamiento de productos químicos.

GLOSARIO

Aleaciones forjadas Las que son conformadas mediante un proceso de deformación.

Aleaciones no ferrosas Mezcla basada en algún metal distinto al hierro.

Cobre blister Forma impura del cobre, que se obtiene durante el proceso de refinación.

Designación de temple Anotación abreviada que utiliza letras y números para describir el proceso de una aleación. Los revenidos H se refieren a aleaciones trabajadas en frío; los T se refieren a tratamientos de endurecimiento por envejecimiento.

Fluidez Capacidad de un metal líquido para llenar la cavidad de un molde, sin solidificarse prematuramente.

Fundibilidad Facilidad con la cual se puede vaciar un metal en un molde, para hacer una pieza de fundición sin defectos, o sin necesidad de técnicas exóticas o costosas que eviten problemas de vaciado.

Latón Grupo de aleaciones con base en el cobre, las cuales normalmente contienen zinc como elemento principal de aleación.

Metales refractarios Los que tienen una temperatura de fusión superior a la del titanio.

Metales refractarios Los que tienen una temperatura de fusión superior a la del titanio.

Monel Aleación cobre-níquel, con aproximadamente 60% Ni, la cual posee la máxima resistencia mecánica en el sistema binario de aleaciones.

Proceso Hall-Heroult Tratamiento electrolítico mediante el cual se extrae el aluminio de su mineral.

Resistencia específica Relación de la resistencia con la densidad. Tambien conocida como relación resistencia-peso.

Tixovaciado Proceso mediante el cual un material es agitado durante su solidificación, produciendo una estructura parte líquida y parte sólida, que se comporta como un sólido cuando no se le aplica fuerza externa, pero que fluye como líquido cuando está a presión.

***C**ada uno de estos ensayos fotográficos ilustra la relación entre la estructura de un material, su proceso y cómo pueden sus propiedades utilizarse en un producto final. La relación íntima estructura-propiedad-proceso sobre la que se ha hecho énfasis en el texto, queda demostrada en varios materiales, incluyendo aleaciones metálicas, materiales cerámicos, polímeros y compuestos.*



Cortesía de American Foundrymen's Society (a)

Cortesía de American Foundrymen's Society



HIERRO FUNDIDO DÚCTIL

Se puede obtener una alta resistencia mecánica en el hierro fundido mediante tratamiento térmico, el cual, en la microestructura que se muestra, produce minúsculos precipitados de Fe_3C en una matriz ferrática (a). El hierro fundido desarrolla buena ductilidad durante su tratamiento con magnesio antes de vaciar el hierro bruto líquido en moldes (b).

A partir de metales como el hierro fundido dúctil, se pueden producir componentes confiables, y a la vez económicos, para su uso en productos que enfrentan una vida de servicio dura y severa, como este tractor agrícola (c). Todo esto se analiza en el capítulo 12.

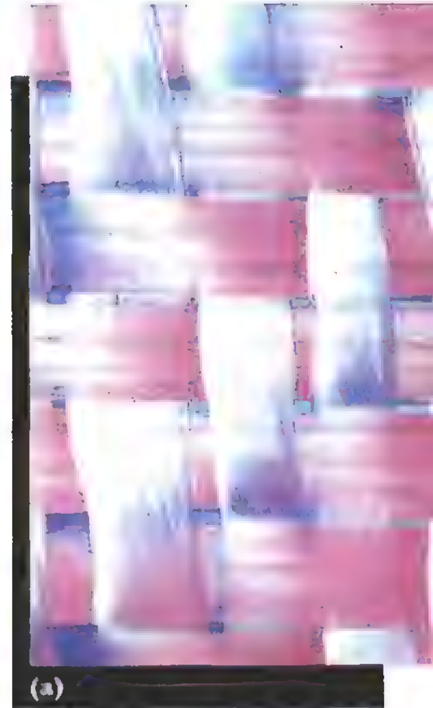
Cortesía de John Deere Company



(c)

ENROLLADO DE FILAMENTOS DE MATERIALES COMPUESTOS

Los compuestos de fibras reforzadas a menudo empiezan con una tela tejida, como estas fibras de vidrio (a) que posteriormente se impregnan con una resina de polímero (capítulo 16). Las fibras individuales o las telas tejidas pueden entonces conformarse en formas grandes y complejas, como la carcaza del motor un cohete (b).



Astrid & Hanns-Frieder Michler/Science Photo Library

El uso de estos compuestos de fibra reforzada, ligeros pero resistentes, e esencial para la industria aerospacia incluyendo el programa del transbor dador espacial (c).



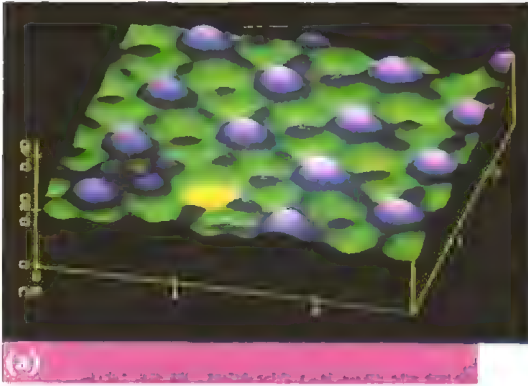
Cortesía de la NASA



Cortesía de la NASA

ALEACIONES DE SOLUCIÓN SÓLIDA

La estructura, incluso a escala atómica, es vital para obtener las propiedades de los materiales. Una microfotografía de rastreo en un túnel electrónico revela un átomo faltante, es decir un hueco (descrito en el capítulo 4), en el recubrimiento de una superficie de cristal de platino (a). Las aleaciones de solución sólida, que se desea que desarrollen buena conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, como el cobre, a menudo se diseñan para que tengan un mínimo de estos defectos, permitiendo así su fácil unión, como en la soldadura por haz electrónico, utilizada para producir un recipiente de desperdicios nucleares (b).



(a)

Cortesía del Dr. Bruce C. Schardt, Digital Instruments



(b)

PTR-Precision Technologies



(c)

Por otra parte, la presencia de estos defectos puntuales posibilita controlar las propiedades de los materiales semiconductores (capítulos 18 y 20), como los utilizados para fabricar las celdas solares que proporcionan energía al Sunraycer (c).

Cortesía de General Motors

ASPAS DE TURBINA FUNDIDAS POR RECUBRIMIENTO O A LA CERA PERDIDA

La estructura de una fundición por recubrimiento, solidificada direccionalmente puede dar como resultado granos columnares altamente orientados (a) con comportamiento anisotrópico, según fue descrito en el capítulo 8. Controlando el proceso de solidificación, pueden producirse aspas de turbina que sólo contengan estos granos columnares (b, aspa central), consiguiéndose una mejoría en resistencia, en comparación con el aspa equiaxial (b, izquierda). Aún mejores rendimientos se pueden obtener, si se producen aspas de un solo cristal (b, derecha). Estas aspas se utilizan en el ensamble de motores de turbinas de alto rendimiento, para aeronaves comerciales y militares (c).



Cortesía de Howmet Corporation



Cortesía de Howmet Corporation

Cortesía de GM Aircraft Engines





(c)

Cortesía de CFM Corporation

COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

Los compuestos de matriz metálica se pueden diseñar para conjuntar la buena ductilidad y el fácil procesamiento de los metales, con la dureza y las propiedades a altas temperaturas de los materiales cerámicos. Se pueden introducir, por ejemplo, partículas de carburo de silicio en las aleaciones de fundición aluminio-silicio (capítulos 13 y 16). La microestructura que se muestra (a) contiene tanto partículas redondas de silicio como partículas de SiC angulares en una matriz blanda y dúctil. El material compuesto se puede producir en forma de lingote (b).



Cortesía de Duralcan USA



Cortesía de Duralcan USA

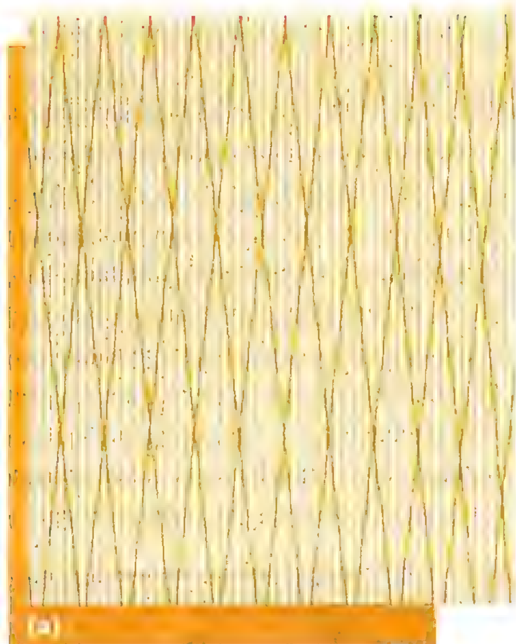
Estos lingotes pueden fundirse y a continuación vaciar en formas complejas, incluyendo componentes de frenos para automóviles y camiones (c). Las partículas de SiC le dan a las piezas buena resistencia al desgaste y mantienen peso general reducido de la matriz de aluminio.



Cortesía de Duralcan USA

TEJIDOS DE POLÍMEROS

La producción y uso de fibras son aplicaciones de importancia para los materiales polímeros, ya sea como tejidos o como refuerzos en materiales compuestos (lo cual se describe en los capítulos 15 y 16). El Kevlar, gracias a su resistencia y tenacidad, es una fibra de polímero de ingeniería de uso común que, mediante un diseño apropiado en la orientación de sus fibras, como en este tejido laminado en capas en X (a), se puede adecuar para resistir esfuerzos específicos durante el uso. Las fibras de Kevlar se producen en forma de carretes (b) similares a las utilizadas en la industria del vestido y se tejen para formar una tela. Ésta a continuación puede utilizarse en aplicaciones aeroespaciales, para chalecos a prueba de balas o como velas ligeras y, de alto rendimiento, para yates de carreras (c).


(a)

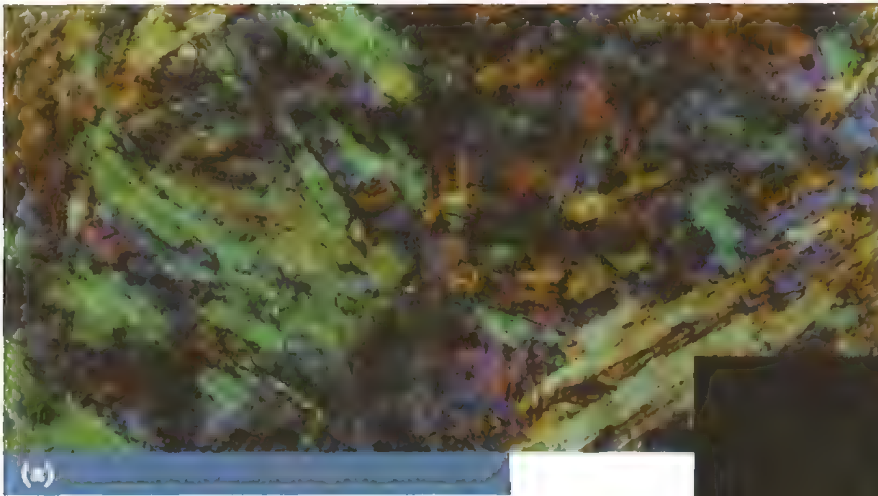
Cortesía de Dupont


(b)

Cortesía de Dupont

Cortesía de Dupont


(c)



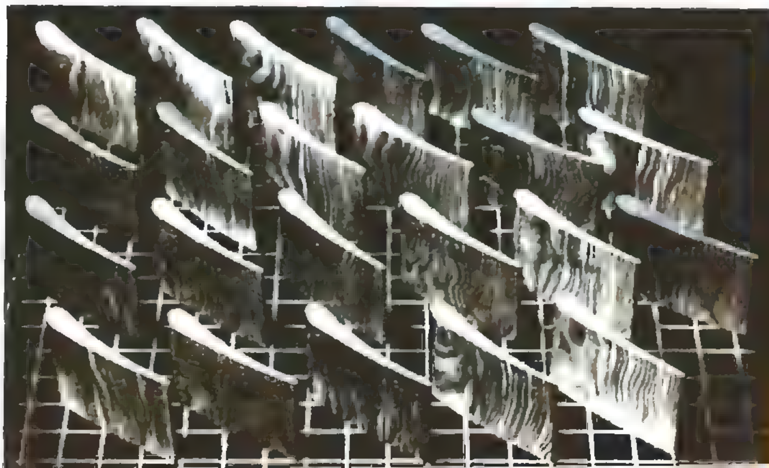
Cortesía de Corning Inc.



Cortesía de la NASA

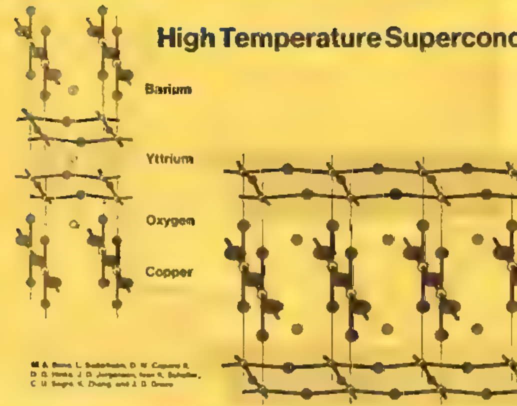
MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos avanzados, a menudo requieren de un proceso complicado para producir estructuras y propiedades deseables (capítulo 14). La microestructura del vidrio cerámico, que a menudo se utiliza para vajillas y baterías de cocina (a) requiere un tratamiento térmico de varios pasos para permitir una precipitación controlada de una fase cristalina a partir de una matriz vítrea. Partiendo de una región angosta de cerámico líquido fundido por láser, pueden solidificarse fibras continuas de un solo cristal de Al_2O_3, para uso como refuerzo en compuestos de alta temperatura basados en compuestos intermetálicos (b). Productos como las aspas de motor fabricadas de nitruro de silicio y reforzadas con filamentos de carburo de silicio (c) aprovechan las propiedades a las altas temperaturas obtenidas mediante estas estructuras y procesos exóticos.



Cortesía de Textron

Argonne National Laboratory



Cortesía de la NASA

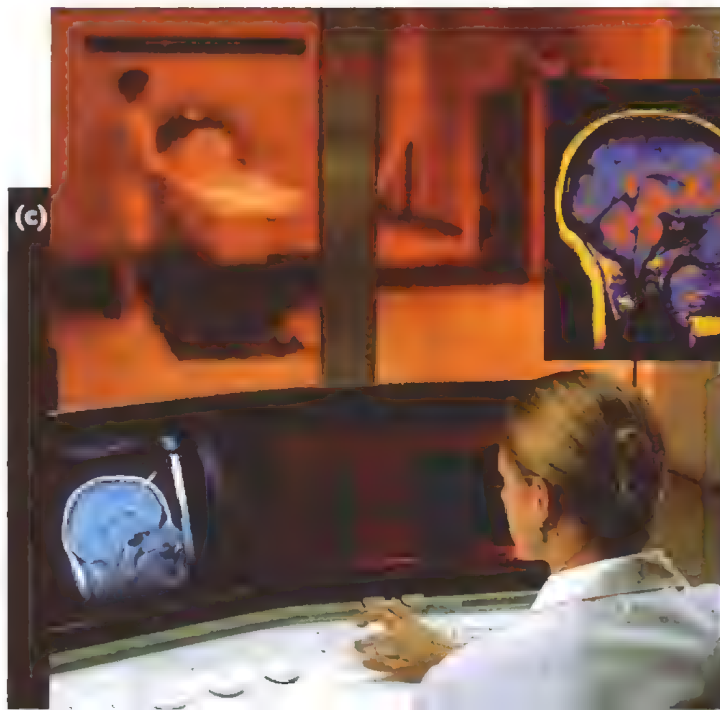


SUPERCONDUCTORES

La compleja estructura cristalina del material cerámico $YBa_2Cu_3O_7$ contribuye a la superconducción a altas temperaturas del material (a) según se analiza en el capítulo 18.

(c) Cortesía de Textron
Recuadro: Photo Researchers/Scott Camazine

Esta estructura excluye los campos magnéticos del material (efecto Meissner) permitiendo que las corrientes eléctricas fluyan sin resistencia y generando que una muestra de superconductor quede en levitación encima de un imán permanente (b). Se requieren materiales superconductores para ciertas técnicas de diagnóstico, como imágenes por resonancia magnética, que se pueden utilizar en los campos de la salud (c) y para la inspección no destructiva de materiales de ingeniería, como se describe en el capítulo 23.



PROBLEMAS

13-1 En algunos casos, se pudiera estar más interesado en el costo por unidad de volumen, que en el costo por unidad de peso. Reorganice la tabla 13-1 para mostrar el costo del metal en función de $/cm^3. ¿Cambia lo anterior la relación entre los distintos metales?

13-2 Suponiendo que la densidad se conserva sin modificación, compare la resistencia específica de la aleación de aluminio 2090-T6 con la de la aleación de aluminio 443-F de fundición a presión. Si se tuvo en consideración la densidad real, ¿las diferencias entre resistencias específicas aumentarían o se reducirán? Explique.

13-3 Explique por qué no se utilizan aleaciones de aluminio que contengan más de 15% Mg.

13-4 Calcule la relación módulo de elasticidad a densidad (también conocido como módulo específico) de una aleación Al 3% Li y compárela con la relación correspondiente al aluminio puro.

13-5 Estime el espaciamiento de brazos dendríticos secundarios para cada una de las estructuras en la figura 13-4 y, a partir de la figura 8-7, estime el tiempo de solidificación obtenido en cada uno de los procesos de fundición. ¿Son de esperarse resistencias más elevadas para la fundición a presión, para la fundición en molde permanente o para la fundición en arena? Explique.

13-6 ¿Es de esperarse que una aleación de aluminio 2025-T9 tenga mayor (o menor) resistencia que una aleación 2024-T6? Explique.

13-7 Con base en los datos de la figura 7-22, estime las propiedades mecánicas de la aleación de aluminio 3105, si está en la condición H18.

13-8 Estime la resistencia a la tensión esperada para las siguientes aleaciones de aluminio:
(a) 1100-H14 **(b)** 5182-H12 **(c)** 3004-H16

13-9 Suponga que, mediante una solidificación rápida a partir del estado líquido, se puede producir y, después, envejecer una aleación Al-7% Li sobresaturada. Compare la cantidad de β que se formará en esta aleación, con la que se forma en una 2090.

13-10 Determine la cantidad de Mg_2Al_3 (β) que se espera se forme en una aleación de aluminio 5182-O.

13-11 Con base en los diagramas de fases, ¿cuáles de las aleaciones siguientes sería la más apropiada para *tixovaciado*? Explique su respuesta (figuras 10-22, 11-5 y 13-3).
(a) Al-12% Si **(b)** Al-1% Cu **(c)** Al-10% Mg

13-12 De los datos en la tabla 13-6, estime la relación en la que se puede incrementar el límite elástico del magnesio mediante aleación y tratamiento térmico y compárela con la de las aleaciones de aluminio.

13-13 Suponga que una barra redonda de 24 pulg de largo debe soportar una carga de 400 lb sin deformación permanente. Calcule el diámetro mínimo de la barra si está fabricada de
(a) aleación de magnesio AZ80A-T5 y
(b) aleación de aluminio 6061-T6.
Calcule el peso de la barra y el costo aproximado (con base en Al y Mg puros) en cada uno de los casos.

13-14 Una varilla de 10 m por 0.5 cm de diámetro debe alargarse no más de 2 mm bajo carga. ¿Cuál es la fuerza máxima que se puede aplicar, si la varilla está fabricada de:
(a) aluminio **(b)** magnesio **(c)** berilio

13-15 Se encuentra que una aleación Cu-20% Sn, después de enfriarse desde el líquido a temperatura ambiente, tiene una microestructura con 50% α, 30% β y 20% γ. ¿Qué microestructura se podría pronosticar bajo condiciones de equilibrio? Explique la razón por la cual dicha microestructura no es inesperada.

13-16 Se dice que el cobre puede contener hasta 40% Zn o 9% Al y seguir en una sola fase. ¿Cómo se explicaría este enunciado en vista de los diagramas de fases de la figura 13-10?

13-17 Compare los incrementos porcentuales de los límites elásticos del aluminio, del magnesio y del cobre recocido, comercialmente puros, después de aplicarles endurecimiento por deformación. Explique las diferencias observadas.

13-18 Se desea producir un bronce de aluminio templado y revenido, que contenga 13% Al. Recomiende un tratamiento térmico, incluyendo las temperaturas apropiadas. Calcule la cantidad de cada fase después de cada paso del tratamiento.

13-19 Varias aleaciones para fundición tienen muy altos contenidos de plomo; sin embargo, el contenido de este metal en las aleaciones forjadas es comparativamente bajo. ¿Por qué no se agrega más plomo a las aleaciones forjadas? ¿Qué precauciones deben tomarse cuando una aleación forjada con plomo se trabaja en caliente o se trata térmicamente?

13-20 ¿Es de esperarse que la tenacidad a la fractura de un bronce de aluminio templado y revenido sea elevada o baja? ¿Existiría alguna diferencia en la resistencia mecánica de la aleación a la nucleación de grietas, comparada con el crecimiento de las mismas? Explique.

13-21 Con base en la microfotografía de la figura 13-13(a), ¿esperaría usted que el precipitado γ o los carburos proporcionaran un efecto endurecedor mayor en las superaleaciones, a bajas temperaturas? Explique.

13-22 La densidad del Ni_3Al es 6.56 g/cm^3. Suponga que una aleación Ni-5% w Al se trata térmicamente, de manera que todo el aluminio reaccione con níquel para producir Ni_3Al. Determine el porcentaje en volumen del precipitado Ni_3Al en la matriz de níquel.

13-23 La figura 13-13(b) muestra una superaleación de níquel que contiene dos tamaños de precipitados γ. ¿Qué precipitado probablemente se formó primero? ¿Qué precipitado se formó a la temperatura más elevada? ¿Qué sugiere la posibilidad de realizar este tratamiento, en relación con el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del Al y del Ti en el níquel? Explique.

13-24 Cuando se une el acero utilizando soldadura de arco, sólo se debe proteger la zona de fusión líquida mediante un gas o un fundente. Sin embargo, cuando se suelda titanio, tanto los lados delantero como trasero del metal deben ser protegidos. ¿Por qué deben tomarse estas precauciones adicionales al unir el titanio?

13-25 Una aleación Ti-15% V y otra Ti-35% V se calientan a una temperatura en la quel todos los β empiezan a formarse. Entonces se templan y se recalientan a 300°C. Describa los cambios de microestructura durante el tratamiento térmico en cada una de las aleaciones, incluyendo las cantidades de cada fase. ¿En cada caso cuál es la matriz y cuál el precipitado? ¿Cuál es un proceso de endurecimiento por envejecimiento? ¿Cuál es un proceso de templado y revenido? [figura 13-19(a)].

13-26 La fase θ en el diagrama de fases Ti-Mn tiene la fórmula MnTi. Calcule la cantidad de α y de θ en el microconstituyente eutectoide [figura 13-15(d)].

13-27 Se aumenta la temperatura de un componente de tungsteno recubierto. ¿Qué ocurre cuando el recubrimiento se expande más que el tungsteno? y ¿qué ocurre cuando, al contrario, se expande menos que el tungsteno?

13-28 Determine la relación de los límites elásticos de las aleaciones más resistentes de Al, Mg, Cu, Ti y Ni con el límite elástico de estos metales en estado puro. Compare los sistemas de aleaciones y clasifíquelos en función a su respuesta a mecanismos de endurecimiento. Explique ese orden.

13-29 Determine el límite elástico específico de las aleaciones más resistentes de Al, Mg, Cu, Ti y Ni. Utilice para sus cálculos las densidades de estos metales en estado puro, en lb/pulg^3. Explique el orden obtenido.

13-30 Con base en los diagramas de fase, estime las solubilidades del Ni, Zn, Al, Sn y Be en el cobre a temperatura ambiente. ¿Son de esperarse estas solubilidades, en vista de las condiciones Hume-Rothery para la solución sólida? Explique.

PROBLEMAS DE DISEÑO

13-31 Una pieza de motor para aeronave debe ocupar un volumen de 60 cm^3 con un espesor mínimo de 0.5 cm y un ancho mínimo de 4 cm. La carga en el componente durante su vida útil puede llegar a los 75,000 N, y se espera que permanezca por debajo de 100°C a lo largo de ese tiempo. Diseñe un material, así como su tratamiento, que funcione satisfactoriamente en esta aplicación.

13-32 Se desea diseñar los escalones de una escalera. Ésta debe ser ligera, de manera que pueda ser fácilmente utilizada y transportada. Cada escalón debe ser de 0.25 × 1 pulg y de largo 12 pulg. Diseñe un material, así como su proceso, para fabricarlos.

13-33 Se ha determinado que se necesita una aleación con densidad de 2.3 ± 0.05 g/cm^3 que debe ser resistente y a la vez tener algo de ductilidad. Diseñe un material, así como el procesamiento, que pudieran cumplir con estos requisitos.

13-34 Se desea diseñar un dispositivo de montaje que coloque y apunte un rayo láser para corte de precisión de un material compuesto. ¿Qué necesidades de diseño pudieran ser de importancia? Diseñe un material y el proceso que pudieran cumplir con dichos requisitos.

13-35 Diseñe una aleación níquel-titanio que produzca un precipitado de Ni_3Ti, con un volumen del 60 por ciento en una matriz de níquel puro.

13-36 La palanca accionadora de un dispositivo eléctrico debe abrir y cerrar casi instantáneamente y, una vez cerrada, dejar pasar una corriente alta. ¿Qué requisistos de diseño serían de importancia para esta aplicación? Diseñe un material, así como el proceso que cumpla con ellos.

13-37 El aspa de un ventilador en una planta química debe operar a temperaturas tan altas como los 400°C, sometida a condiciones bastante corrosivas. Ocasionalmente, algo de material sólido es succionado y golpea el ventilador. ¿Qué requisitos de diseño serán de importancia? Diseñe un material, así como el proceso aceptable para esta aplicación.

CAPÍTULO 14

Materiales cerámicos

14-1 Introducción

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alúmina (Al_2O_3) es un cerámico que tiene átomos metálicos (aluminio) y no metálicos (oxígeno). Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Las aplicaciones varían desde productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, tubos de albañal, hasta vidrio, materiales refractarios, imanes, dispositivos eléctricos, fibras y abrasivos. Las losetas que protegen al transbordador espacial están hechas de sílice, un material cerámico. En la mayoría de estas aplicaciones el producto tiene una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no puede ser obtenida con ningún otro material; siendo esto la base de su selección.

Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión. Sin embargo, a veces constituyen un enigma, pues aunque de hecho son frágiles, algunos compuestos con matriz cerámica (como el Si_3N_4-SiC) tienen valores de tenacidad a la fractura superiores a los de algunos metales (como las aleaciones de aluminio endurecidas por envejecimiento) e incluso algunos son superplásticos. Aunque la mayoría de los productos cerámicos son buenos aislantes eléctricos y térmicos, el SiC y el AlN tienen conductividades térmicas parecidas a las de los metales. Los productos cerámicos como el FeO y el ZnO, son semiconductores y, además, han sido descubiertos materiales cerámicos superconductores como el YBa_2Cu_3O7-x.

En este capítulo analizaremos los mecanismos mediante los cuales estos materiales se deforman al aplicárseles una carga. Igualmente, es de importancia crítica observar que los materiales cerámicos son frágiles, que los defectos inevitablemente presentes en la estructura pueden hacer que el material falle por su fragilidad, que el tamaño y el número de las imperfecciones difieren en cada pieza cerámica individual y que las propiedades mecánicas sólo pueden describirse de manera estadística. Por estas razones, el comportamiento mecánico de los mate-

riales cerámicos es menos predecible que el de los metales, por esta característica, su uso en aplicaciones críticas de alta resistencia es muy limitado.

En capítulos posteriores se analizarán las propiedades eléctricas, magnéticas, térmicas y ópticas de los cerámicos y se compararán con las de otros materiales.

14-2 La estructura de los cerámicos cristalinos

En el capítulo 3 se presentaron varias estructuras cristalinas para materiales con enlaces iónicos. En estas estructuras, los iones de las celdas unitarias ocupan sitios en la red que proporcionan la coordinación adecuada y aseguran que se obtenga el equilibrio adecuado de cargas. Un gran número de materiales cerámicos, incluyendo el CaO, el MgO, el MnS, el NiO, el MnO, el FeO, y el HfN poseen la estructura del cloruro de sodio. La estructura de la blenda de zinc es típica del ZnS, del BeO, y del SiC; en tanto que varios materiales cerámicos, incluyendo el CaF_2, el ThO_2, el CeO_2, el UO_2, el ZrO_2, y el HfO_2, tienen la estructura de la fluorita. La mayoría de los cerámicos, sin embargo, tienen estructuras cristalinas más complicadas, incluyendo las descritas en la figura 14-1.

Estructura Perovskite La celda unitaria perovskite [figura 14-1(a)] se encuentra en varios cerámicos eléctricos importantes, como el $BaTiO_3$, y el $SrTiO_3$. En este tipo de celda están presentes tres clases de iones. Si en las esquinas de un cubo están los iones de bario, los iones de

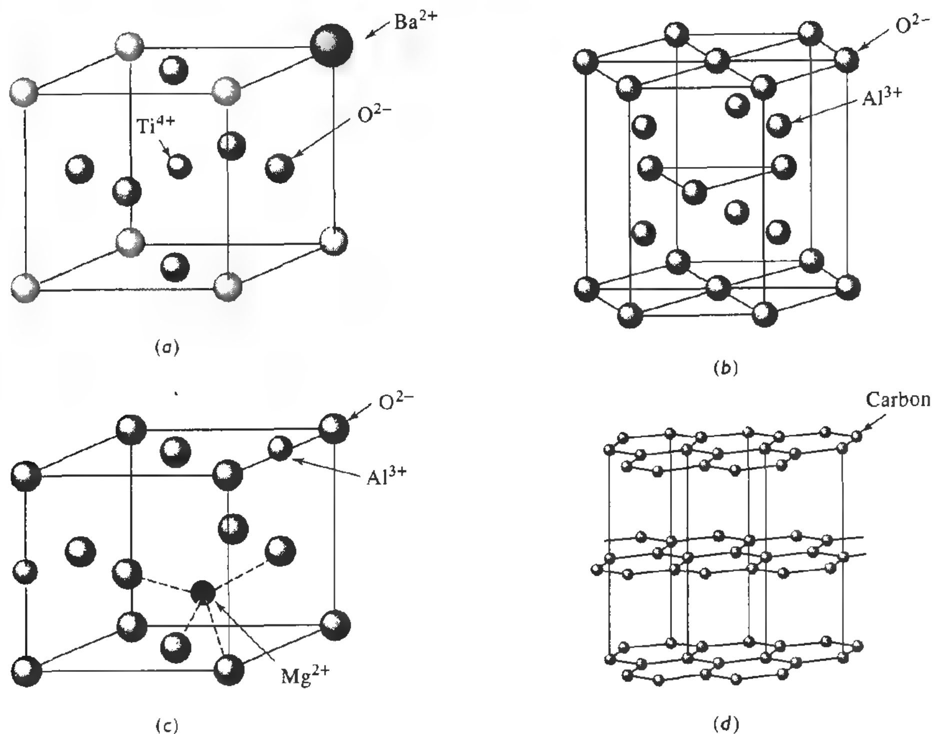


FIGURA 14-1 Estructuras cristalinas de cerámicos complejos: (a) Perovskita, (b) porción de una celda de corindón (dos terceras partes de los sitios Al^{3+} están ocupados), (c) una porción de la celda de espinel, y (d) grafito.

oxígeno llenarán los sitios centrados en las caras y los iones de titanio ocuparán los sitios centrados en el cuerpo. La distorsión de la celda unitaria produce una señal eléctrica, lo que permite que ciertos titanatos sirvan como transductores.

Estructura del corindón Una de las formas de la alúmina, Al_2O_3 tiene la estructura cristalina del corindón, similar a una estructura hexagonal compacta; sin embargo, a cada celda unitaria están asociados 12 iones de aluminio y 18 de oxígeno [figura 14-1(b)]. La alúmina es un material común que se utiliza como refractario, aislante eléctrico y abrasivo. Otros productos cerámicos, incluyendo el Cr_2O_3 y Fe_2O_3 tienen esta estructura.

Estructura de espinel La estructura del espinel típica del $MgAl_2O_4$ [figura 14-1(c)] tiene una celda unitaria cúbica que se puede visualizar como una formación de ocho cubos más pequeños. En cada uno de estos cubos menores se localizan iones de oxígeno en las posiciones normales de una red cúbica centrada en las caras. Dentro de los cubos pequeños hay cuatro sitios intersticiales octaédricos y ocho sitios intersticiales tetraédricos, de los cuales los cationes ocupan tres. En espinel *normal* los iones bivalentes (como el Mg^{2+}) ocupan sitios tetraédricos y los trivalentes (como el Al^{3+}), los octaédricos. En los espineles *inversos*, el ion bivalente y la mitad de los iones trivalentes se localizan en los sitios octaédricos. Esta estructura la tienen muchos cerámicos eléctricos y magnéticos importantes, incluyendo el Fe_3O_4.

Grafito Al grafito, una de las formas cristalinas del carbono, algunas veces se le considera material cerámico, aunque el carbono es un elemento y no una combinación de átomos metálicos y no metálicos. El grafito tiene una estructura hexagonal por capas [figura 14-1(d)] y se utiliza como material refractario, como lubricante y como fibra.

EJEMPLO 14-1

El corindón o Al_2O_3 tiene una celda unitaria hexagonal [figura 14-1(b)]. Los parámetros de red para la alúmina son $a_0 = 4.75$ Å y $C_0 = 12.99$ Å, y su densidad es de aproximadamente 3.98 g/cm³. ¿Cuántos grupos Al_2O_3, iones Al^{3+} y iones O^{2-} están presentes en un prisma hexagonal con estas dimensiones?

SOLUCIÓN

El peso molecular de la alúmina es 2(26.98) + 3(16) = 101.96 g/mol. El volumen del prisma hexagonal es:

$$V = a_0^2 c_0 \cos 30 = (4.75)^2(12.99) \cos 30 = 235.82 \text{ Å}^3$$
$$= 253.83 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{prisma}$$

Si x es el número de grupos Al_2O_3 en el prisma, entonces

$$3.98 = \frac{101.96x}{(253.82 \times 10^{-24})(6.02 \times 10^{23})}$$

$$x = \frac{(3.98)(253.82 \times 10^{-24})(6.02 \times 10^{23})}{101.96} = 6$$

Por lo tanto, un prisma hexagonal que tenga las dimensiones que se dan en el problema contiene seis grupos Al_2O_3, con 12 iones de aluminio y ocho iones de oxígeno. ■

14-3 La estructura de los silicatos cristalinos

Algunos materiales cerámicos contienen enlaces covalentes. Un ejemplo es la forma cristobalita del SiO_2, o sílice, que es una materia prima importante para los productos cerámicos (figura 14-2). La disposición de los átomos en la celda unitaria proporciona la coordinación adecuada, equilibra la carga y, además, asegura que no se viole la direccionalidad de los enlaces covalentes.

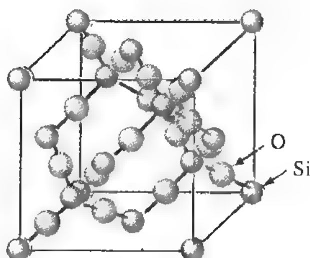


FIGURA 14-2 Estructura cristalina de la cristobalita, una de las formas del SiO_2.

En el sílice, el enlace covalente requiere que los átomos de silicio tengan cuatro vecinos cercanos (cuatro átomos de oxígeno), creando así una estructura tetraédrica. Los tetraedros de silicio-oxígeno son las unidades estructurales fundamentales del sílice, de las arcillas y de silicatos vítreos. Los tetraedros de sílice, SiO_4^{4-} se comportan como grupos iónicos; los iones de oxígeno en las esquinas de los tetraedros son atraídos por otros iones o también, uno o más iones de oxígeno pueden ser compartidos por dos grupos tetraédricos, a fin de satisfacer el equilibrio de cargas. La figura 14-3 resume estas estructuras.

Compuestos de silicatos Cuando dos iones Mg^{2+} están disponibles para combinarse con un tetraedro, se produce un compuesto Mg_2SiO_4, o forsterita. Los dos iones Mg^{2+} satisfacen los requisitos de carga y equilibran a los iones SiO_4^{4-}. Los grupos Mg_2SiO_4, a su vez, producen una estructura cristalina tridimensional. De modo similar, los iones Fe^{2+} pueden combinarse con los

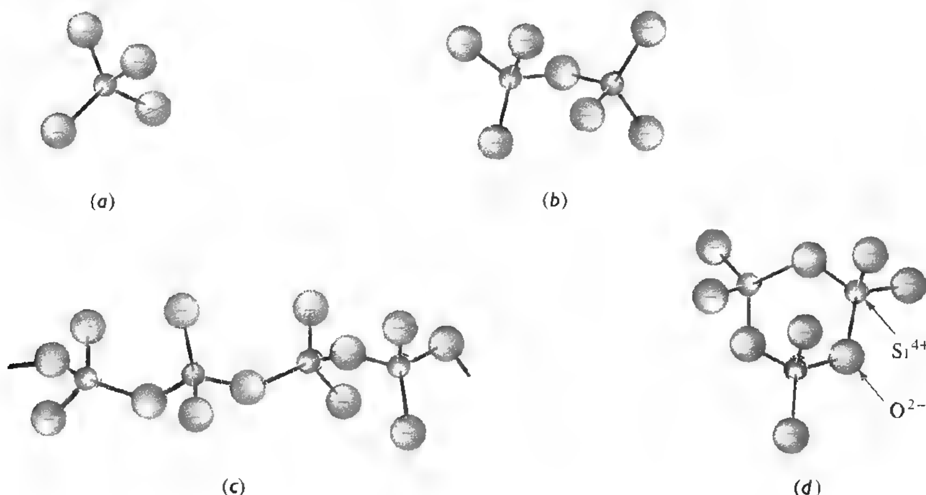


FIGURA 14-3 Disposición de los tetraedros de sílice: (a) Isla de ortosilicato, (b) isla de pirosilicato, (c) cadena y (d) anillo. Los iones positivos son atraídos hacia los grupos de silicatos.

tetraedros de sílice para producir Fe_2SiO_4. El Mg_2SiO_4 y el Fe_2SiO_4 forman una serie de soluciones sólidas conocidas como *olivinas* u **ortosilicatos.**

Dos tetraedros de silicatos pueden combinarse compartiendo un vértice para producir un tetraedro doble, es decir, un ion $Si_2O_7^{6-}$. Este grupo iónico puede a su vez combinarse con otros iones para producir **pirosilicatos,** es decir, compuestos de tetraedros dobles.

Estructuras de anillo y de cadena Cuando dos vértices del tetraedro se comparten con otros grupos tetraédricos, se forman anillos y cadenas con el tipo de fórmula $(SiO_3)_n^{2n-}$, en la cual n indica el número de grupos SiO_3^{2-} de la cadena o del anillo. Gran cantidad de materiales cerámicos tienen esta estructura de **metasilicato**. La wolastonita ($CaSiO_3$) está constituida por anillos de Si_3O_9; el berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) contiene anillos grandes de Si_6O_{18}; y la enstatita ($MgSiO_3$) tiene una estructura en cadena.

Estructuras laminares (arcillas) Cuando la relación O:Si resulta en la fórmula Si_2O_5, los tetraedros se combinan para formar estructuras laminares (figura 14-4). En una formación ideal, tres de los átomos de oxígeno de cada tetraedro están ubicados en un solo plano, formando un patrón hexagonal. Los átomos de silicio en los tetraedros forman un segundo plano, también con un patrón hexagonal. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro está presente en un tercer plano. Estos últimos átomos están enlazados iónicamente con otros grupos de átomos, formando materiales como las arcillas, la mica y el talco.

La caolinita, una arcilla común está compuesta por láminas de silicato enlazadas iónicamente a una hoja compuesta por grupos Al y OH, lo que produce unas plaquetas delgadas de arcilla en forma hexagonal con la fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [figura 14-5(a)]. La montmorilonita, es decir $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ contiene dos láminas de silicato que "prensan" al aluminio central y a una capa de OH [figura 14-5(b)]. Los enlaces entre cada una de estas plaquetas de arcilla se realizan mediante una combinación de enlaces iónicos y covalentes. Las plaquetas individuales están unidas entre sí por enlaces de Van der Waals débiles. Las arcillas son componentes importantes de muchos materiales cerámicos.

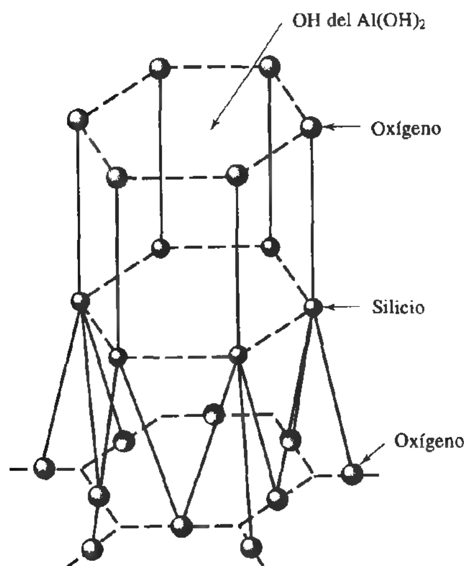


FIGURA 14-4 Los tetraedros de sílice producen estructuras laminares en forma hexagonal, que son la base de las arcillas y otros minerales. Cada átomo de silicio del plano medio tiene enlace covalente con cuatro átomos de oxígeno. (Note que el dibujo está distorsionado en su eje *c*, para mostrar mejor la disposición de los iones.)

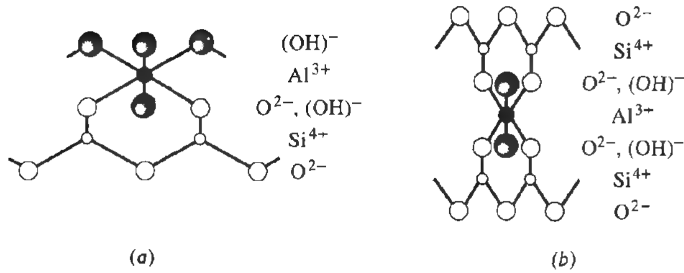


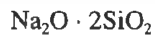
FIGURA 14-5 Estructura laminar de los silicatos que forma la base de las arcillas. (a) Caolinita y (b) montmorilonita.

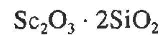
Sílice Finalmente, cuando las cuatro esquinas de los tetraedros están compartidas con otros tetraedros iguales se produce la cristobalita, forma típica del SiO_2. Este compuesto puede existir en varias formas alotrópicas. Conforme se incrementa la temperatura, el sílice cambia de cuarzo α a cuarzo β a tridimita β a cristobalita β y a líquido. El diagrama de equilibrio presión-temperatura de la figura 14-6 muestra las formas estables del sílice. La transformación del cuarzo α al β está acompañada por un cambio brusco en las dimensiones del sílice. Estos mismos cambios en el cuarzo se muestran en la figura 14-7. Este cambio de volumen está acompañado por esfuerzos altos e incluso por agrietamiento.

EJEMPLO 14-2

Determine el tipo de estructura de silicato que se espera para cada uno de los cerámicos complejos siguientes:


$CaO \cdot MnO \cdot 2SiO_2$


$Na_2O \cdot 2SiO_2$


$Sc_2O_3 \cdot 2SiO_2$


$3FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$

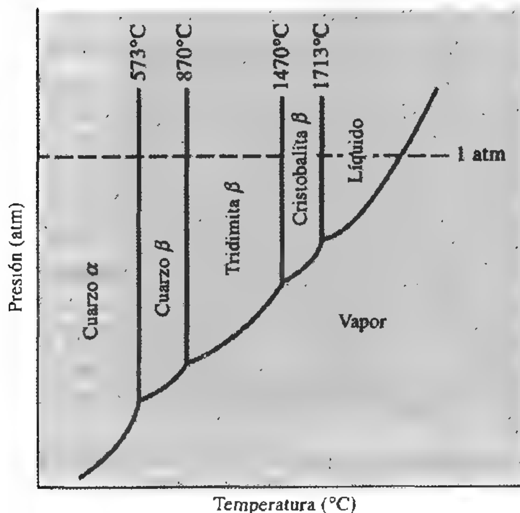


FIGURA 14-6 Diagrama de fases presión-temperatura para el SiO_2.

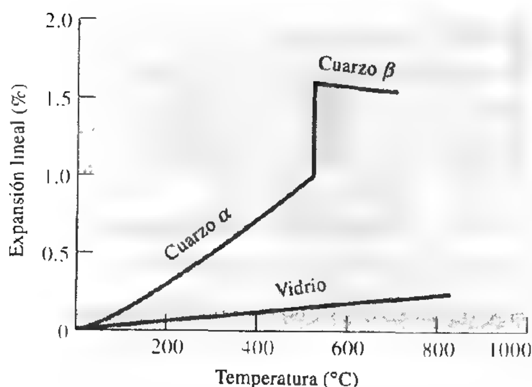


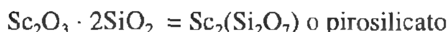
FIGURA 14-7 Expansión del cuarzo. Además de la expansión normal, casi lineal, la transformación de cuarzo α en cuarzo β es acompañada por una gran expansión súbita. Sin embargo, los vidrios se expanden uniformemente.

SOLUCIÓN

Si reorganizamos las fórmulas químicas de los cerámicos, podemos aislar las relaciones de Si y de O dentro de las estructuras:


$CaO \cdot MnO \cdot 2SiO_2 = CaMn(SiO_3)_2$ o metasilicato


$Na_2O \cdot 2SiO_2 = Na_2(Si_2O_5)$ o estructura laminar


$Sc_2O_3 \cdot 2SiO_2 = Sc_2(Si_2O_7)$ o pirosilicato


$3FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 = Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ u ortosilicato

14-4 Imperfecciones en las estructuras cerámicas cristalinas

Igual que en los metales, las estructuras de los materiales cerámicos contienen una diversidad de imperfecciones. En lo que se refiere a propiedades físicas, como la conductividad eléctrica, los defectos puntuales son de especial importancia. Las propiedades mecánicas están determinadas por superficies, incluyendo bordes de grano, superficies de partícula y poros.

Defectos puntuales En los materiales cerámicos se forman soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales. Los sistemas NiO-MgO (figura 9-8), Al_2O_3-Cr_2O_3 (figura 9-9) y MgO-FeO (figura 9-18) presentan una serie completa de soluciones sólidas sustitucionales y tienen diagramas de fases isomorfos. De la misma manera, las olivinas $(Mg, Fe)_2SiO_4$ poseen un rango completo de solubilidad, con los iones Mg^{2+} y Fe^{2+} remplazándose completamente entre sí dentro de la estructura de silicato (figura 14-8). Las soluciones sólidas pueden proporcionar propiedades físicas fuera de lo común; por ejemplo, al agregar Cr_2O_3 al Al_2O_3 se produce el rubí, que puede servir como un láser.

A menudo, la solubilidad sólida de una fase dentro de la otra es limitada. En el sistema MgO-Al_2O_3 (figura 14-9), parte del Al_2O_3 es soluble en el MgO por encima de los 1600°C, en tanto que nada del MgO es soluble en Al_2O_3 a cualquier temperatura. Este sistema también incluye una solución sólida intermedia $MgAl_2O_4$ o espinel. En otros sistemas, como el SiO_2-MgO

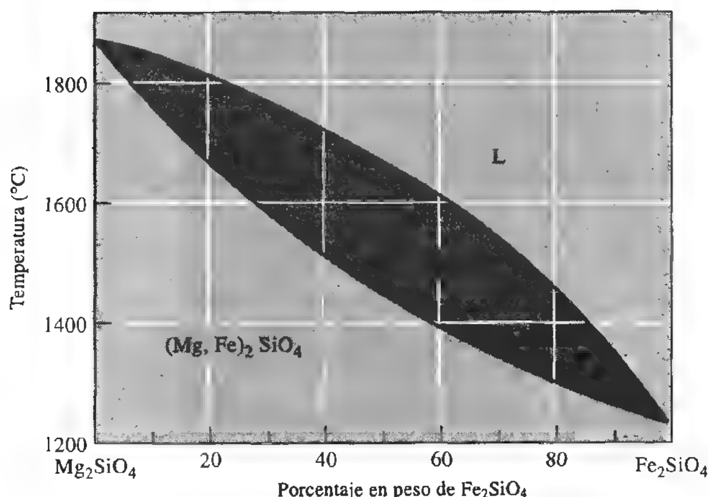


FIGURA 14-8 El diagrama de fases Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 que muestra completa solubilidad de sólidos.

(figura 14-10), no existe solubilidad sólida y se observan dos compuestos estequiométricos, $MgSiO_3$ (enstatita) y Mg_2SiO_4 (forsterita).

Es difícil mantener una distribución equilibrada de cargas cuando se introducen iones de solución sólida. Sin embargo, en los materiales cerámicos se pueden acomodar de diversas formas las deficiencias o los excesos en las cargas. Por ejemplo, si un ion Al^{3+} en el centro de una plaqueta de arcilla de montmorilonita es remplazado por un ion Mg^{2+}, la plaqueta de arcilla tiene una carga negativa adicional. A fin de equilibrar la carga, un ion cargado positivamente,

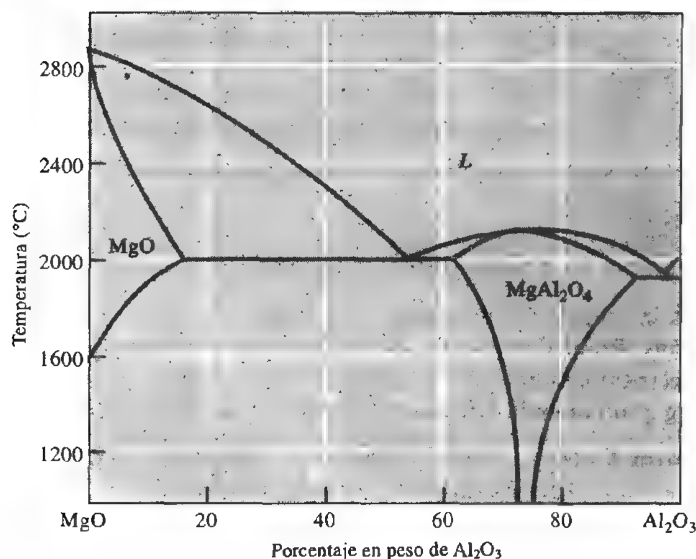


FIGURA 14-9 Diagrama de fases MgO-Al_2O_3, que muestra una solubilidad en sólidos limitada y presencia del compuesto $MgAl_2O_4$ o espinel.

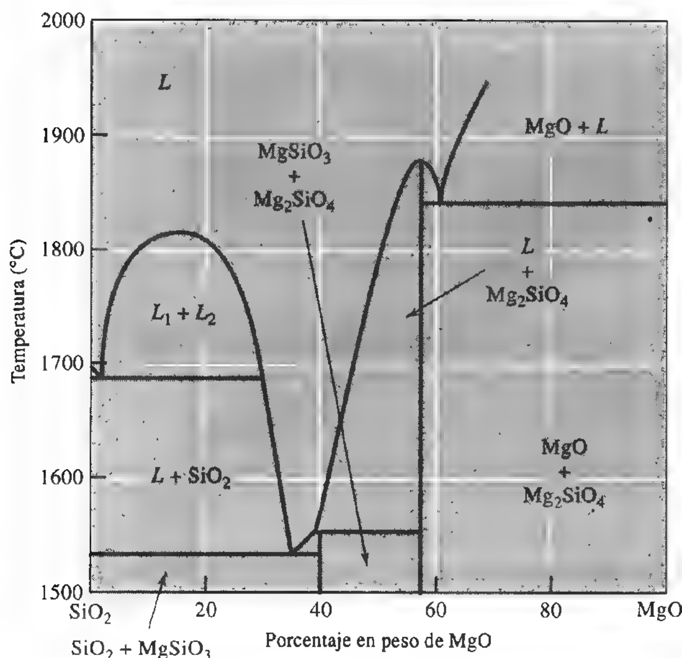


FIGURA 14-10 Diagrama de fases SiO_2-MgO, mostrando nula solubilidad sólida y presencia del $MgSiO_3$ (enstatita) y del Mg_2SiO_4 (forsterita).

como el de sodio o el de calcio, es absorbido hacia la superficie de la plaqueta de arcilla (figura 14-11). El tipo y número de iones absorbidos afecta la química superficial de las plaquetas y esto a su vez afecta la conformabilidad y resistencia de los productos cerámicos basados en arcillas.

Una segunda manera de acomodar la carga fuera de equilibrio es creando vacancias (como fue descrito en el capítulo 4). Se podría esperar que el FeO tuviera un número igual de iones Fe^{2+} y O^{2-} en la estructura igual a la del cloruro de sodio. Sin embargo, el FeO siempre tiene una estructura no estequiométrica, que se forma cuando dos iones Fe^{3+} remplazan a tres iones Fe^{2+}. Esto genera una vacancia donde normalmente estaría ubicado un ion de hierro (figura 14-12). Cuando hay iones Fe^{3+} en la estructura, existe un menor número de iones Fe que de iones de oxígeno, y no se obtendrá la relación estequiométrica de un ion de Fe por un ion de oxígeno. En

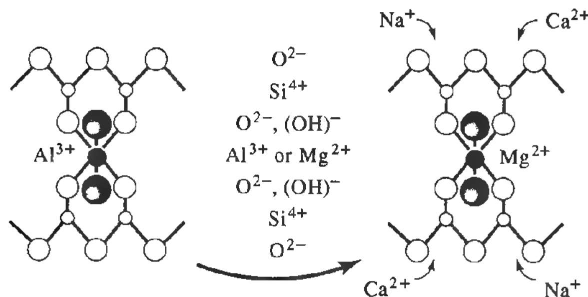


FIGURA 14-11 Remplazo de un ion Al^{3+} por un ion Mg^{2+} en una plaqueta de arcilla montmorilonita, produciendo un desequilibrio de cargas que permite a los cationes, como el de sodio y el de calcio, que sean atraídos a la arcilla.

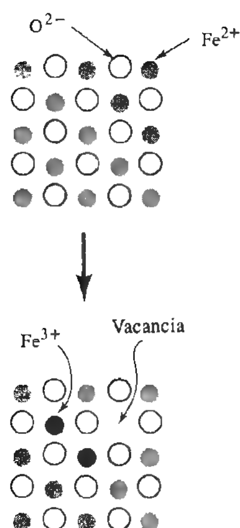


FIGURA 14-12 Formación de vacancias en el FeO cuando iones de valencia distinta son sustituidos en la estructura. Para mantener una carga igual, deben crearse vacancias.

este caso, el óxido de hierro se representa con la fórmula $Fe_{1-x}O$, para indicar su naturaleza no estequiométrica. Defectos como éste ocurren con frecuencia en los materiales cerámicos y a veces originan propiedades especiales. Por ejemplo, el FeO se comporta como un semiconductor.

También podríamos sustituir mas de un tipo de iones. Por ejemplo, podemos introducir un ion Li+ y un ion Fe^{3+} para reemplazar dos iones Mg^{2+} en el MgO. En este mecanismo, no es necesario crear vacancias, éstas pudieran estar presentes como defectos de Frenkel o defectos Schottky (figura 4-11). El defecto de Frenkel ocurre cuando un ion deja su posición normal y aparece una vacancia. El defecto Schottky corresponde a un par de vacancias: una vacancia catión y una vacancia anión.

EJEMPLO 14-3 Diseñe un método para cambiar la composición de la arcilla

Cuando a la arcilla montmorilonita (o bentonita) se le agrega agua, la arcilla actúa como aglu tinante para unir granos de arena, produciendo moldes de arena verde para la fabricación de fundiciones de metal. Hay arcillas que contienen uno por ciento de Ca, el cual es absorbido en la superficie de las plaquetas. Se obtienen mejores propiedades para los moldes (como una menor expansión térmica y una mejor reciclabilidad) si en la arcilla se absorbiera Na en vez de Ca. Diseñe un proceso para convertir la bentonita de calcio en bentonita de sodio.

SOLUCIÓN

Se podría, simplemente, comprar bentonita de sodio, que ya de por sí contiene Na absorbido. Pero los cargos por embarque podrían resultar prohibitivos. La alternativa sería cambiar la composición superficial de la bentonita de Ca mezclando la arcilla con carbonato de sodio, Na_2CO_3. Los iones Na y Ca se remplazan entre sí y los iones Na se unen a las plaquetas de arcilla y los iones Ca forman $CaCO_3$. Esta arcilla "activada" tiene propiedades parecidas a las de la bentonita de sodio.

La fórmula de la montmorilonita es $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ y tiene un peso molecular de 360.28 g/mol. En un kg de arcilla, existen 1000/360.28 = 2.776 moles de montmorilonita.

Si el 1% en peso de la arcilla es calcio (M = 40.08 g/mol), entonces en un kg de arcilla hay aproximadamente 10 g de Ca, es decir 10/40.08 = 0.25 moles de calcio. Si se remplazan todos los iones de Ca^{2+} por todos los iones Na^{+} del carbonato de sodio, entonces, para mantener un equilibrio de cargas, es necesario introducir 0.50 moles de sodio (M = 22.99 g/mol), es decir $22.99 \times 0.50 = 11.50$ g de Na. El peso molecular del Na_2CO_3 es 105.98 g/mol. Se necesita un mol de carbonato de sodio por cada dos moles de Na, es decir, se requieren 0.25 moles de carbonato de sodio, a fin de tener suficiente Na para remplazar el Ca:

$$\text{g de } Na_2CO_3 = (0.25)(105.98) = 26.50 \text{ g}$$

Bajo condiciones ideales, suponiendo que se consume todo el carbonato de sodio, el diseño del proceso sería producir una arcilla activada, mezclando 26.50 g de carbonato de sodio con 1000 g de bentonita de Ca.

EJEMPLO 14-4

Los compuestos cerámicos que contienen imperfecciones de red pueden actuar como semiconductores. En el FeO, cada vacancia introduce un portador de carga eléctrica. Diseñe un cerámico FeO que contenga 5.7×10^{21} vacancias (y por lo tanto 5.7×10^{21} portadores de carga) por cm^3. El FeO tiene la estructura del cloruro de sodio y un parámetro de red de 0.412 nm.

SOLUCIÓN

Debido a la estructura de cloruro de sodio, se sabe que tendrá que haber cuatro sitios Fe^{2+} y cuatro sitios O^{2-}. Para obtener 5.7×10^{21} portadores de carga o, vacancias de Fe^{2+}, necesitamos:

$$(5.7 \times 10^{21} \text{ vacancias/cm}^3)(4.12 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 0.4 \text{ vacancias/celda}$$

Para producir vacancias de Fe^{2+} en el FeO, se debe remplazar una fracción de los iones por iones Fe^{3+}. Cuando se introducen dos iones Fe^{3+}, deben eliminarse tres iones Fe^{2+}, creando así una vacancia. Supongamos que tenemos 25 celdas unitarias de FeO, es decir, 100 iones de oxígeno. También existen 100 sitios de iones de hierro. El número de vacancias que se requieren (0.4 vacancias/celda)(25 celdas) = 10 vacancias. Para obtener diez vacancias, se necesita agregar 20 iones Fe^{3+} y eliminar 30 Fe^{2+}. Por lo tanto, se espera obtener:

100 iones de oxígeno
70 iones de Fe^{2+}
20 iones de Fe^{3+}
10 vacancias

Estos iones constituyen una "fórmula" del $Fe_{0.9}O$, que permite al FeO comportarse como semiconductor y tener el número requerido de portadores de carga.

El porcentaje atómico de oxígeno en esta estructura es:

$$\% \text{ atómico de oxígeno} = \frac{100 \text{ átomos de oxígeno}}{100 \text{ O} + 70 \text{ Fe}^{2+} + 20 \text{ Fe}^{3+}} \times 100 = 52.6\%$$

El porcentaje en peso de oxígeno en la estructura es

$$\% \text{ en peso de oxígeno} = \frac{(52.6)(16 \text{ g/mol})}{(52.6)(16 \text{ g/mol}) + (47.4)(55.847 \text{ g/mol})} \times 100 = 24.1$$

Dislocaciones En algunos materiales cerámicos, incluyendo el LiF, el zafiro (Al_2O_3), y el MgO se observan dislocaciones. Sin embargo, éstas no se mueven con facilidad, debido a un vector de Burgers grande, a la presencia de relativamente pocos sistemas de deslizamiento, y a la necesidad de romper enlaces iónicos fuertes para después obligar a los iones a deslizarse frente a los de carga opuesta. Debido a que no ocurre deslizamiento las grietas no se redondean por la deformación del material que se encuentra en la punta de la grieta y, en consecuencia, su propagación continúa. El material cerámico es frágil.

Aunque las dislocaciones se mueven con mayor facilidad a temperaturas elevadas, es más probable que ocurra deformación mediante mecanismos como el deslizamiento de bordes de grano y el flujo viscoso de las fases vítreas.

Defectos superficiales Los límites de grano (figura 14-13) y las superficies de las partículas son defectos superficiales importantes en los cerámicos. Típicamente, los cerámicos con un grano de tamaño fino tienen mayor resistencia que los cerámicos de grano más grueso. Los granos más finos ayudan a reducir los esfuerzos que se desarrollan en sus bordes debido a la expansión y la contracción anisotrópica. Normalmente, se produce un tamaño de grano fino utilizando desde el principio materias primas cerámicas de partículas más finas.

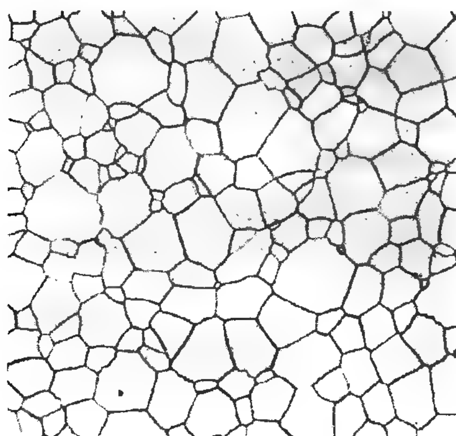


FIGURA 14-13 Estructura de grano en el PLZT, un titanato de plomo-lantano-circonio, utilizado como material sensor cerámico (× 600). *(Cortesía de G. Haertling)*

Las superficies de las partículas, que representan planos de uniones covalentes o iónicas rotas y no satisfechas son reactivas. Las moléculas gaseosas, por ejemplo, pueden ser absorbidas en la superficie para reducir la energía superficial. En los depósitos de arcilla, iones distintos al material pueden ser atraídos hacia la superficie de la plaqueta (figura 14-14) alterando su composición, sus propiedades y la conformabilidad de la arcilla y de sus productos.

Porosidad Los poros pueden ser considerados como un tipo especial de defecto superficial. En un material cerámico los poros pueden estar interconectados o bien cerrados. La **porosidad aparente** mide los poros interconectados y determina la permeabilidad, es decir, la facilidad con la cual pasan gases y otros fluidos a través del componente cerámico. La porosidad aparente se determina pesando el material cerámico seco (W_d); después se vuelve a pesar cuando está suspendido en agua (W_s) y después de que ha sido retirado del agua (W_w). Utilizando unidades en gramos y cm^3:

$$\text{Porosidad aparente} = \frac{W_W - W_d}{W_w - W_s} \times 100 \qquad (14\text{-}1)$$

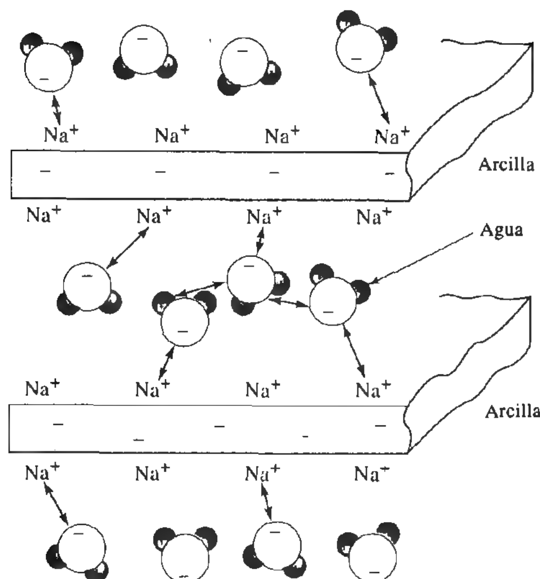


FIGURA 14-14 La superficie de las partículas es importante en el comportamiento y uso de las arcillas, cuando absorben otros iones y moléculas, y permiten que la arcilla húmeda aglutine materiales más gruesos en cuerpos cerámicos.

La **porosidad real** incluye tanto poros interconectados como cerrados. La porosidad real. que se correlaciona mejor con las propiedades del cerámico es

$$\text{Porosidad real} = \frac{\rho - B}{\rho} \times 100, \quad (14\text{–}2)$$

donde

$$B = \frac{W_d}{W_w - W_s} \quad (14\text{-}3)$$

B es la **densidad en masa** y ρ es la densidad real o gravedad específica del cerámico. La densidad en masa es el peso del cerámico dividido entre su volumen.

EJEMPLO 14-5

Para producir una pieza cerámica resistente se compactan partículas de carburo de silicio y se hornean a alta temperatura. La gravedad específica del SiC es de 3.2 g/cm^3. La pieza cerámica se pesa sucesivamente cuando está seca (360 g); después de remojarse en agua (385 g), y mientras está suspendida en agua (224 g). Calcule la porosidad aparente, la porosidad real y la fracción del volumen de poros que están cerrados.

SOLUCIÓN

$$\text{Porosidad aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100 = \frac{385 - 360}{385 - 224} \times 100 = 15.5\%$$

$$\text{Densidad en masa} = B = \frac{W_d}{W_w - W_s} = \frac{360}{385 - 224} = 2.24$$

$$\text{Porosidad real} = \frac{\rho - B}{\rho} \times 100 = \frac{3.2 - 2.24}{3.2} \times 100 = 30\%$$

El porcentaje de poros cerrados es la porosidad real menos la aparente, es decir, 30 – 15.5 = 14.5%. De donde

$$\text{Fracción de poros cerrados} = \frac{14.5}{30} = 0.483$$

14-5 La estructura de los vidrios cerámicos

Los materiales cerámicos no cristalinos más importantes son los vidrios. Un vidrio es un material sólido que se ha endurecido y vuelto rígido sin cristalizar. En cierta forma, el vidrio es parecido a un líquido subenfriado. Sin embargo, por debajo de la **temperatura de transición del vidrio** (figura 14-15), se reduce la velocidad de contracción volumétrica por enfriamiento y el material se puede considerar un vidrio y no un líquido subenfriado. Las estructuras vítreas se producen al unirse los tetraedros de sílice u otros grupos iónicos, para producir una estructura reticular no cristalina, pero sólida (figura 14-16).

También se pueden encontrar estructuras no cristalinas en polvos excepcionalmente finos, como en geles y coloides. En estos materiales, el tamaño de las partículas puede ser de 10 nm o menos. Estos materiales amorfos, como algunos cementos y adhesivos, se producen por condensación de vapores, por electrodeposición por reacciones químicas.

Vidrios de silicato Los vidrios de silicato son los más ampliamente utilizados. El *sílice fundido*, hecho a partir de SiO_2 puro, tiene un alto punto de fusión y sus cambios dimensionales durante el calentamiento y el enfriamiento son reducidos (figura 14-7). Sin embargo, generalmente los vidrios de silicato contienen óxidos adicionales (tabla 14-1). Aunque los óxidos como el sílice se comportan como **formadores de vidrio**, un óxido **intermedio** (como el óxido de plomo o de aluminio) no forma vidrio por sí mismo, pero se incorpora en la estructura de red de los formadores de vidrio. Un tercer grupo de óxidos, los **modificadores**, rompen la estructura reticular y finalmente hacen que el vidrio se devitrifique, es decir, se cristalice.

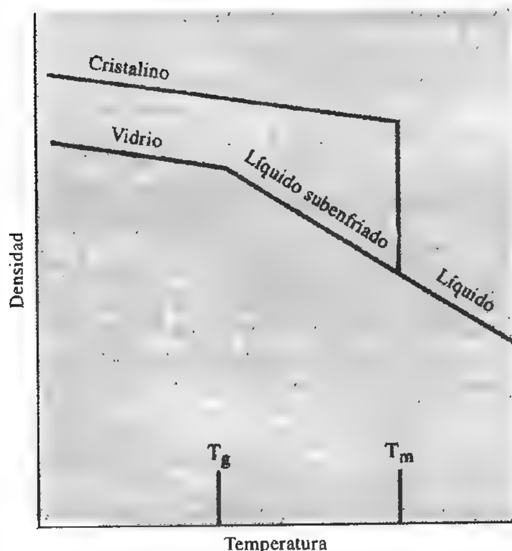


FIGURA 14-15 Cuando el sílice se cristaliza durante el enfriamiento, se observa un cambio súbito de densidad. Para el sílice vítreo, sin embargo, el cambio en la pendiente de la temperatura de transición del vidrio indica la formación de un vidrio a partir del líquido subenfriado.

TABLA 14-1 Clasificación de los óxidos en formadores, intermedios y modificadores de vidrio

Formadores de vidrio	Intermedios	Modificadores
B_2O_3	TiO_2	Y_2O_3
SiO_2	ZnO	MgO
GeO_2	PbO	CaO
P_2O_5	Al_2O_5	PbO_2
V_2O_3	BeO	Na_2O

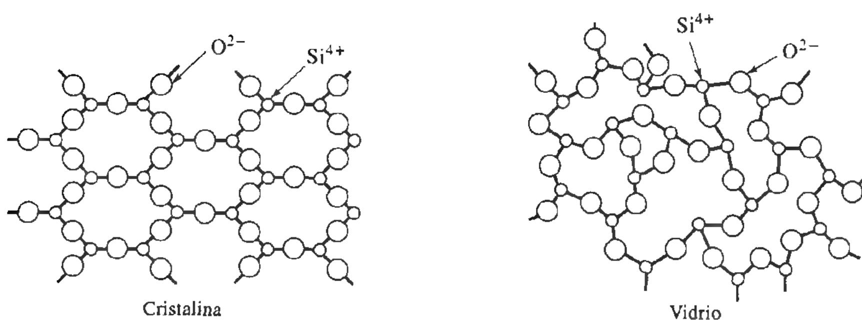


FIGURA 14-16 Estructuras cristalina y vítrea de silicatos. Ambas estructuras tienen orden de corto alcance, pero solamente la estructura cristalina tiene orden de largo alcance.

Vidrios de silicato modificados Si la relación oxígeno-silicio aumenta de manera significativa los modificadores rompen la red de sílice. Por ejemplo, cuando se agrega Na_2O, los iones de sodio entran en los huecos dentro de la red, en vez de formar parte de la misma. Sin

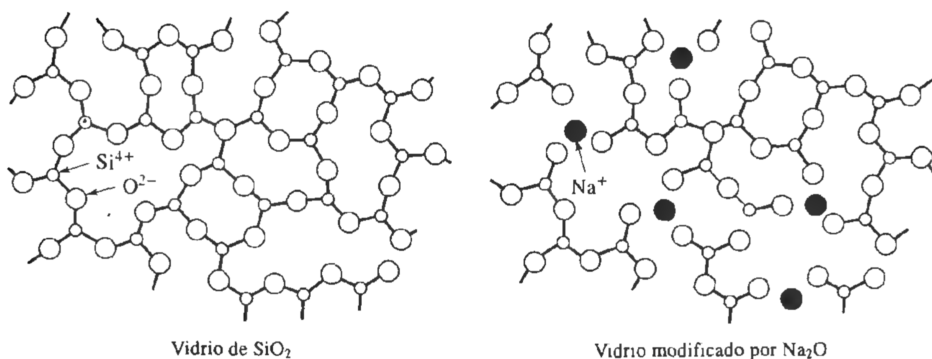


FIGURA 14-17 Efecto del Na_2O sobre la red vítrea del sílice. La sosa es un modificador que interrumpe la red vítrea, reduciendo la capacidad de formar vidrio.

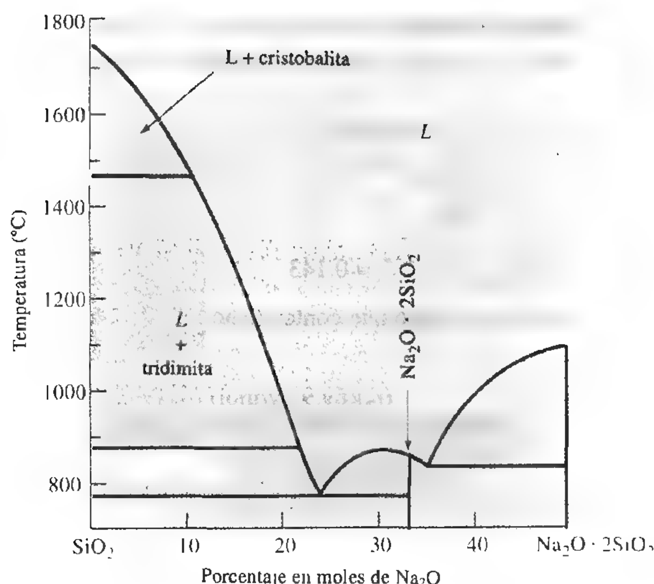


FIGURA 14-18 Diagrama de fases SiO_2-Na_2O. La adición de sosa (Na_2O) al sílice reduce de manera dramática la temperatura de fusión del sílice.

embargo, el ion de oxígeno que se introduce con el Na_2O, sí se combina y forma parte de la red (figura 14-17). Cuando esto ocurre, no existen suficientes iones de silicio para combinarse con los iones de oxígeno adicionales y conservar la red intacta. Finalmente, una relación alta de O:Si provoca que los tetraedros restantes de sílice formen cadenas, anillos o compuestos, y el sílice ya no se transforma en un vidrio. Cuando la relación O:Si esté por arriba de aproximadamente 2.5, es difícil que se formen vidrios de sílice; por encima una relación de tres, se forma el vidrio sólo tomando precauciones especiales, como el uso de altas velocidades de enfriamiento.

La modificación también reduce el punto de fusión y la viscosidad del sílice, lo que permite producir vidrio a temperaturas más bajas. El efecto de agregar Na_2O al sílice aparece en la figura 14-18. Al agregar CaO, estos vidrios se modifican aún más, lo cual reduce la solubilidad del vidrio en agua.

EJEMPLO 14-6 Diseño de un vidrio

Se produce una buena resistencia química en un vidrio al introducir B_2O_3 en el sílice. A fin de asegurar buenas tendencias de formación de vidrio, se desea una relación O:Si inferior a 2.5; también se requiere que los productos de vidrio tengan una baja temperatura de fusión, para facilitar y hacer más económico el proceso de conformación del vidrio. Diseñe este vidrio.

SOLUCIÓN

Dado que el B_2O_3 reduce la temperatura de fusión del sílice, se desea agregar tanto como sea posible. Sin embargo, también se debe procurar que la relación O:Si no exceda 2.5, lo que limitará la cantidad de B_2O_3. Como ejemplo, se puede determinar la cantidad de B_2O_3 que se

debe agregar para obtener una relación O:Si exactamente de 2.5. Si f_B es la fracción molar de B_2O_3 que se agrega al vidrio y $1 - f_B$ es la fracción de molar del SiO_2

$$\frac{O}{Si} = \frac{\left(3\,\frac{\text{Iones de O}}{B_2O_3}\right)(f_B) + \left(2\,\frac{\text{Iones de O}}{SiO_2}\right)(1 - f_B)}{\left(1\,\frac{\text{Ion Si}}{SiO_2}\right)(1 - f_B)} = 2.5$$

$$3f_B + 2 - 2f_B = 2.5 - 2.5f_B \quad \text{o} \quad f_B = 0.143$$

Por lo tanto, se debe producir un vidrio que contenga no más de 14.3% en moles de B_2O_3. En porcentaje en peso

$$\%\ \text{en peso de } B_2O_3 = \frac{(f_B)(69.92\ \text{g/mol})}{(f_B)(69.62\ \text{g/mol}) + (1 - f_B)(60.08\ \text{g/mol})} \times 100$$

$$\%\ \text{en peso de } B_2O_3 = \frac{(0.143)(69.62)}{(0.143)(69.62) + (0.857)(60.08)} \times 100 = 16.2$$

■

14-6 Fallas mecánicas en los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos, tanto cristalinos como no cristalinos son muy frágiles, particularmente a temperaturas bajas. El problema con la fractura frágil de los materiales cerámicos se intensifica por la presencia de imperfecciones como pequeñas grietas, porosidad, inclusiones extrañas, fases cristalinas o un tamaño grande de grano, que típicamente se introducen en el proceso de manufactura. Los defectos varían en tamaño, forma y orientación, tanto dentro de un solo componente, como de un componente a otro.

Fractura frágil Cualquier grieta o imperfección limita la capacidad de un producto cerámico para resistir un esfuerzo a tensión. Esto es debido a que una grieta (a veces conocida como **defecto de Griffith**) concentra y amplifica el esfuerzo aplicado. La figura 14-19 muestra una grieta de longitud a en la superficie de un material frágil. También aparece el radio de curvatura r de la punta de la grieta. Cuando se aplica un esfuerzo a tensión σ, el esfuerzo real en el extremo de la grieta es:

$$\sigma_{real} \cong 2\sigma\sqrt{a/r} \qquad (14\text{-}4)$$

Para grietas muy delgadas (r pequeña) o para grietas largas (a grande), la relación σ_{real}/σ se hace grande y el esfuerzo se amplifica. Si el esfuerzo amplificado excede el límite elástico, la grieta crece y finalmente causa la fractura, aun cuando el esfuerzo real aplicado σ sea pequeño.

Desde otro punto de vista se reconoce que un esfuerzo aplicado genera una deformación elástica, relacionada con el módulo de elasticidad E del material. Cuando se propaga una grieta, se libera esta energía de deformación, reduciendo la energía general. Sin embargo, al tiempo de extenderse la grieta se crean dos nuevas superficies, esto incrementa la energía asociada con la superficie. Igualando energía de deformación y energía superficial, encontramos que el esfuerzo crítico requerido para que se propague una grieta está dado por la ecuación de Griffith:

$$\sigma_{crítica} = 2E\gamma\sqrt{\pi a} \qquad (14\text{-}5)$$

donde a es la longitud de una grieta en la superficie (o la mitad de la longitud de una grieta interna) y γ es la energía de superficie (por unidad de área). De nuevo, esta ecuación muestra que incluso defectos pequeños limitan de manera severa la resistencia del cerámico.

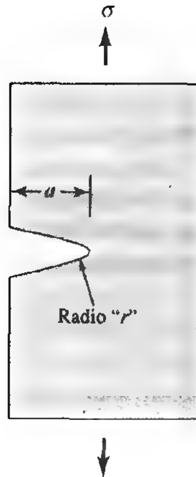


FIGURA 14-19 Diagrama esquemático del defecto de Griffith en un cerámico.

Se puede observar que si se reorganiza la ecuación 6-14, que describe el factor de concentración de esfuerzo K, se obtiene

$$\sigma = \frac{K}{f\sqrt{\pi a}} \tag{14-6}$$

Esta ecuación es similar a la ecuación 14-5. Cada una de estas ecuaciones enfatiza la dependencia de las propiedades mecánicas respecto al tamaño de los defectos presentes en el cerámico. Es vital el desarrollo de procesos de manufactura con el fin de minimizar el tamaño de los defectos, para mejorar la resistencia de los cerámicos.

Los defectos resultan de máxima importancia cuando actúan esfuerzos de tensión sobre el material. Los esfuerzos a la compresión tienden a cerrar las grietas en vez de abrirlas; en consecuencia, a menudo los cerámicos tienen excelente resistencia a la compresión.

EJEMPLO 14-7

Un cerámico avanzado, el sialón, tiene una resistencia a la tensión de 60,000 psi. Antes de probar un componente de sialón se detecta una grieta delgada de 0.01 plg de profundidad. La pieza falla de manera inesperada bajo un esfuerzo de 500 psi, por la propagación de la grieta. Estime el radio de curvatura del extremo de la grieta.

SOLUCIÓN

La falla ocurrió porque el esfuerzo aplicado de 500 psi se intensifica en el extremo de la grieta por la concentración de esfuerzos, produciendo un esfuerzo real igual a la resistencia a la tensión del material. De la ecuación 14-4 se tiene

$$\sigma_{\text{real}} = 2\sigma\sqrt{a/r}$$

$$60{,}000 \text{ psi} = (2)(500 \text{ psi})\sqrt{0.01 \text{ plg}/r}$$

$$\sqrt{0.01/r} = 60 \qquad \text{o} \qquad 0.01/r = 3600$$

$$r = 2.8 \times 10^{-6} \text{ plg} = 7.1 \times 10^{-6} \text{ cm} = 710 \text{ Å}$$

La probabilidad de poder medir un radio de curvatura de ese tamaño utilizando cualquier método de prueba no destructiva es virtualmente cero. Aunque la ecuación 14-4 puede ilustrar los

factores que influyen en la forma en que se propaga una grieta en un material frágil, no ayuda a predecir en la realidad la resistencia de componentes cerámicos.

EJEMPLO 14-8 Diseño de un soporte cerámico

Diseñe una placa soporte de tres plg de ancho, fabricada de sialón, que tiene una tenacidad a la fractura de 9,000 psi$\sqrt{\text{plg}}$, que soporte una carga a la tensión de 40,000 lb. Este componente debe probarse utilizando un ensayo destructivo, para comprobar que no existen defectos que pudieran causar ruptura.

SOLUCIÓN

Supóngase que hay disponibles tres métodos no destructivos de prueba: radiografía con rayos X, que puede detectar fallas mayores de 0.02 plg; radiografía con rayos gamma, que puede detectar defectos mayores de 0.008 plg, e inspección ultrasónica, que puede detectar defectos mayores de 0.005 plg. Para estos tamaños de defecto, se debe calcular el espesor mínimo de la placa, que garantice que no se propagarán defectos, de ese tamaño.

De la ecuación de la tenacidad a la fractura, suponiendo que $f = 1$ se tiene

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a}} = \frac{F}{A}$$

$$= \frac{F\sqrt{\pi a}}{K_{Ic}} = \frac{(40{,}000)(\sqrt{\pi})(\sqrt{a})}{9{,}000}$$

$$A = 7.88\sqrt{a}\ \text{plg}^2 \text{ y el espesor} = (7.88\ \text{plg}^2/3\ \text{plg})\sqrt{a} = 2.63\sqrt{a}$$

Método de prueba no destructiva	Grieta más pequeña detectable (plg)	Área mínima (plg^2)	Espesor mínimo (plg)	Esfuerzo máximo (psi)
Radiografía con rayos X	0.020	1.11	0.37	36,000
Radiografía con rayos γ	0.008	0.70	0.23	57,000
Inspección ultrasónica	0.005	0.56	0.19	71,000

La posibilidad de detectar defectos, sumada a la capacidad para producir la pieza cerámica con defectos menores al límite de detección, afecta de manera importante el esfuerzo máximo que se puede tolerar y, por lo tanto, el tamaño del componente. En este ejemplo, si la inspección ultrasónica está disponible, el componente podrá ser más pequeño.

La tenacidad a la fractura también es importante. Si en vez del sialón se hubiera utilizado Si_3N_4, con una tenacidad a la fractura de 3,000 psi$\sqrt{\text{plg}}$, se podrían repetir los cálculos y determinar que, para la prueba ultrasónica, el espesor mínimo debe ser de 0.56 plg, y el esfuerzo máximo es de sólo de 24,000 psi.

Tratamiento estadístico de la fractura frágil Debido a que las propiedades a tensión de los materiales cerámicos dependen en forma crítica del tamaño y geometría de los defectos

siempre existentes, hay una dispersión considerable de los valores de resistencia, determinados a partir de ensayos de tensión, de flexión o a fatiga. Los componentes cerámicos producidos a partir de materiales idénticos, con métodos de producción idénticos, fallan a distintas cargas aplicadas. A fin de diseñar componentes estructurales utilizando cerámicos, debe tomarse en cuenta la probabilidad de que exista un defecto que pueda causar ruptura bajo cualquier esfuerzo. La distribución de Weibull y el módulo de Weibull proporcionan un tratamiento estadístico para diseñar piezas de materiales cerámicos.

La **distribución de Weibull**, que se muestra en la figura 14-20(a) describe la fracción de las muestras que fallan a distintos esfuerzos aplicados. Una pequeña fracción de éstas contiene defectos lo suficientemente grandes para causar fractura a esfuerzos bajos; la mayor parte de las muestras fallan con un esfuerzo intermedio y unas cuantas contienen sólo defectos pequeños y no fallan hasta que se les aplican grandes esfuerzos. Para obtener cierta predecibilidad, se prefiere una distribución muy angosta.

La probabilidad de falla se puede relacionar con el esfuerzo de falla mediante

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right] = m \ln(\sigma_f), \qquad (14\text{-}7)$$

donde P es la probabilidad acumulada de falla, σ_f es el esfuerzo al cual la falla ocurre y m es el **módulo de Weibull**. En la figura 14-20(b) aparece la probabilidad de falla en forma acumulada para la alúmina obtenida siguiendo dos procesos distintos. Cuando el esfuerzo aplicado es alto, existe alta probabilidad de que cualquier muestra falle. Conforme se reduce el esfuerzo, también se reduce la probabilidad de que las muestras fallen. Incluso a bajos esfuerzos existe una probabilidad finita de que una muestra contenga un defecto lo suficientemente grande para propagarse. Esta pequeña probabilidad es la que limita el uso de los materiales cerámicos para aplicaciones críticas, incluso a esfuerzos reducidos.

El módulo de Weibull m es la pendiente de la curva de probabilidad acumulada. Para el diseño de componentes cerámicos críticos, que deben soportar fuertes cargas, el módulo de

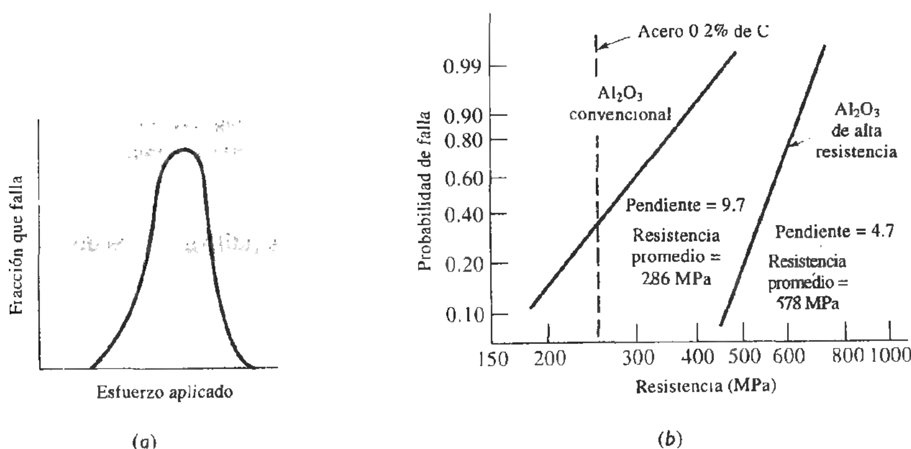


FIGURA 14-20 (a) La distribución de Weibull describe la fracción de las muestras que fallan a cualquier esfuerzo aplicado; (b) la gráfica acumulada (utilizando papel gráfico especial) para gráficas de la probabilidad de que una probeta falle a cualquier esfuerzo, nos da el módulo de Weiball, o pendiente de línea recta obtenida. La alúmina, producida con dos métodos diferentes, es comparada con acero al bajo carbono. Un módulo Weibull alto representa una buena confiabilidad de diseño.

Weibull deberá ser grande; una pendiente abrupta representa un cerámico con un rango angosto del tamaño de los defectos y esto ayuda en el diseño de componentes más confiables. Como se muestra en la figura 14-20(b), el módulo de Weibull para la alúmina procesada convencionalmente, es de casi la mitad del correspondiente a la alúmina preparada con partículas de polvo excepcionalmente pequeñas. La alúmina avanzada es más resistente y más confiable que el material convencional. Un módulo de Weibull de entre 10 y 20 es típico en materiales cerámicos avanzados. Desafortunadamente, a fin de conseguir el módulo de Weibull deseado, normalmente se requieren materias primas de alta pureza y procesos especializados, lo cual hace más costoso a los componentes cerámicos confiables.

EJEMPLO 14-9

Siete muestras de carburo de silicio fueron probadas y se obtuvieron las siguientes resistencias a la fractura: 23, 49, 34, 30, 55, 43 y 40 MPa. Calcule el módulo de Weibull correspondiente a estos datos y analice la confiabilidad del producto cerámico.

SOLUCIÓN

Un método simple, pero no completamente preciso, para determinar el comportamiento del material cerámico consiste en asignar a las muestras un rango numérico (1 a 7), dándole a la menor resistencia a la fractura el valor 1. El número total de muestras es n (en este caso, 7). Por tanto la probabilidad acumulada P es el rango numérico, dividido entre $n + 1$ (en este caso, 8). A continuación, se puede trazar ln [ln (1/1 – P)] en función de ln σ_f. La tabla siguiente, así como la figura 14-21, muestran los resultados de estos cálculos.

i-ésima Muestra	σ_f (MPa)	P	$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right]$
1	23	1/8 = 0.125	–2.013
2	30	2/8 = 0.250	–1.246
3	34	3/8 = 0.375	–0.755
4	40	4/8 = 0.500	–0.367
5	43	5/8 = 0.625	–0.019
6	49	6/8 = 0.750	+0.327
7	55	7/8 = 0.875	+ 0.732

La pendiente de la curva o módulo de Weibull m, es (utilizando los dos puntos indicados en la curva)

Este módulo de Weibull reducido sugiere que el cerámico tiene una resistencia a la fractura muy variable, lo que hace poco confiable su uso en aplicaciones de alta carga.

Métodos para mejorar la tenacidad Para mejorar la tenacidad a la fractura se utilizan varios métodos, los cuales a su vez resultan en una mayor resistencia a la fractura y en esfuerzos mayores en servicio. Un método tradicional para mejorar la tenacidad consiste en rodear las partículas frágiles del cerámico con un material matriz más suave y tenaz. Esto se hace al

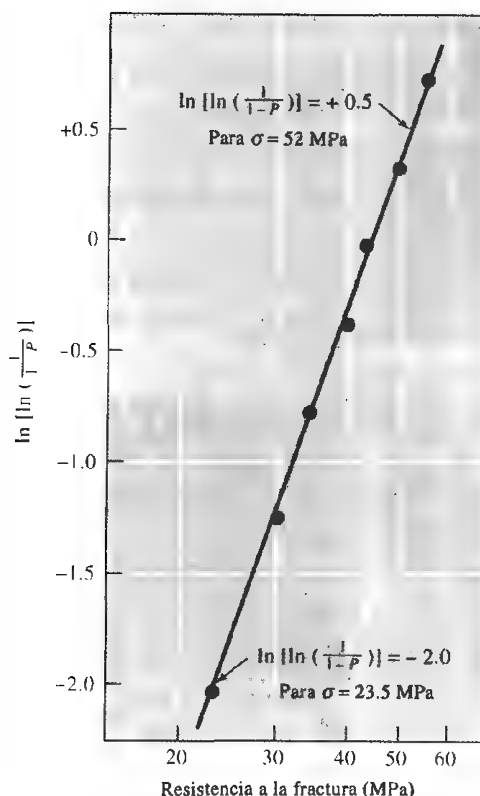
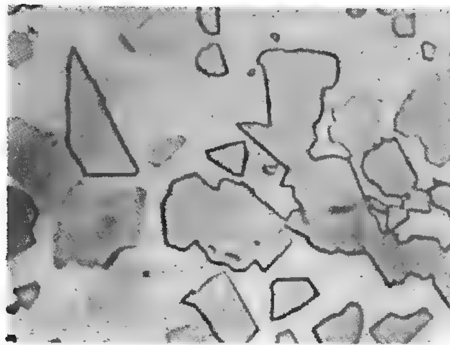


FIGURA 14-21 Gráfica de la probabilidad de falla acumulada en función del esfuerzo de fractura (para el ejemplo 14-9).

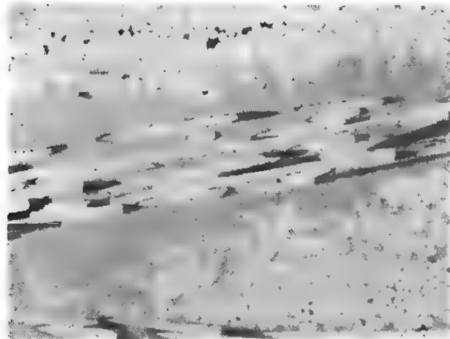
producir herramientas de corte y abrasivos de **Cermet**, que es un grupo de materiales realmente compuestos [figura 14-22(a)]. Por ejemplo, las partículas duras de carburo de tungsteno (WC) están incrustadas en una matriz metálica de cobalto. La pieza de compuesto retiene la elevada dureza y capacidad de corte del WC, y el cobalto, más blando y más dúctil, se deforma, absorbiendo energía. Otros materiales del tipo Cermet, como partículas de TiC en una matriz de níquel o de TiB en una matriz de cobalto, proporcionan buenas resistencias a altas temperaturas y a la corrosión, para aplicaciones tales como motores de cohetes; y el UO_2 en matriz de aluminio sirve como combustible nuclear.

Otra alternativa es crear compuestos de matriz cerámica (CMC) introduciendo fibras o aglomerados cerámicos en dicha matriz. Cuando una grieta intenta propagarse en la matriz, encuentra la interfase entre matriz y fibra cerámica; la interfase ayuda a bloquear la propagación de la grieta [figura 14-22(b)].

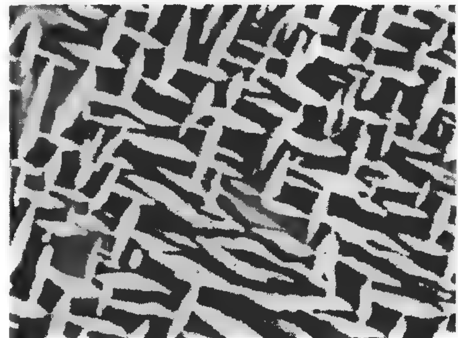
Se pueden introducir grietas o concentradores de esfuerzos mediante transformaciones de fases, al calentar o enfriar un cerámico. Por ejemplo, la circonia (ZrO_2) al enfriarse se transforma de una estructura tetragonal a una estructura monoclínica (figura 14-23); este proceso resulta en un cambio volumétrico importante. Dado que los esfuerzos resultantes no pueden ser liberados por deformación plástica, inician o propagan grietas en el componente. Pero al agregar CaO, MgO u otros materiales a la circonia, se forma una solución sólida cúbica estable a todas las temperaturas. La formación de la solución sólida cúbica, que se conoce como *circonia*



(a)



(b)



(c)

FIGURA 14-22 Microestructuras de cerámicos de tenacidad mejorada: (a) Cermet de carburo de tungsteno en matriz de cobalto (× 1500), (b) compuesto de vidrio cerámico reforzado con fibras de SiC (× 100), y (c) ZrO_2 parcialmente estabilizado, conteniendo placas de la fase tetragonal en una matriz monoclínica (× 15,000). (*De* Metals Handbook, *Vol. 9, 9a Ed., American Society for Metals, 1985*).

estabilizada, elimina la transformación de fases y posibilita el uso del material como refractario. Sin embargo, la tenacidad a la fractura sigue siendo de aproximadamente 2,500 psi$\sqrt{\text{plg}}$.

Ciertos materiales cerámicos se pueden **endurecer por transformación**. En la circonia, por ejemplo, se puede absorber la energía de una grieta mediante una fase metaestable presente en la estructura original. Esta absorción de la energía de la grieta, por la cual efectivamente se reduce su crecimiento, permite que la fase metaestable se transforme en una forma más estable y al mismo tiempo ayuda a cerrar la grieta. En la *circonia parcialmente estabilizada* (PSZ), sólo se agrega una pequeña cantidad del óxido estabilizador. Una matriz de la fase monoclínica se endurece con placas de la fase tetragonal formada por transformación martensítica [figura 14-22(c)], resultando valores de tenacidad a la fractura tan altos como 8,000 psi$\sqrt{\text{plg}}$.

El procesamiento del producto cerámico es también crítico para poder mejorar la tenacidad. Las técnicas de procesamiento que producen cerámicos con un grano excepcionalmente fino, de alta pureza y completamente densos, mejoran la resistencia y la tenacidad. Otro proceso es introducir deliberadamente muchas microgrietas, demasiado pequeñas para propagarse por sí mismas pero que pueden ayudar a detener otras grietas mayores que pudieran intentar crecer.

14-7 Deformación de los cerámicos a altas temperaturas

En los cerámicos las dislocaciones no se mueven a bajas temperaturas y no se observa deformación plástica significativa. A temperaturas más altas, el **flujo viscoso** y el deslizamiento de bordes de grano se convierten en mecanismos importantes de deformación. El flujo viscoso ocurre en los vidrios y en cerámicos que contienen una mezcla de fases vítrea y cristalina; el deslizamiento de bordes de grano ocurre en cerámicos que principalmente son cristalinos.

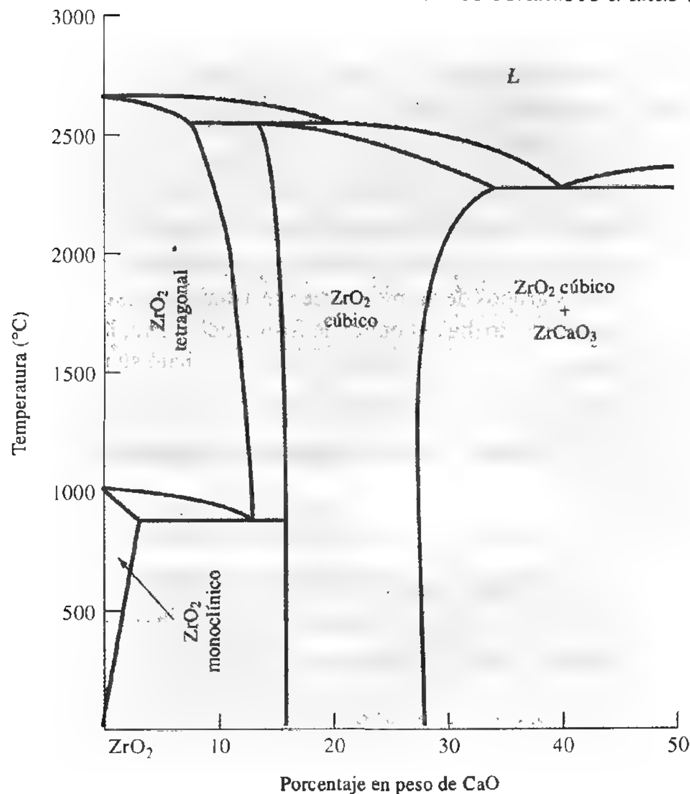


FIGURA 14-23 Diagrama de fases ZrO_2-CaO. Ocurre una transformación de fases polimórfica para el ZrO_2 puro. Si se añade de 16 a 26% de CaO, se produce una sola fase de circonia cúbica a todas las temperaturas.

Flujo viscoso del vidrio Un vidrio se deforma por flujo viscoso si la temperatura es suficientemente alta. La aplicación de un esfuerzo cortante τ hace que un líquido fluya a una velocidad que varía con la posición. Cuando el líquido está cerca de donde se aplica el esfuerzo cortante, el líquido fluye con rapidez; si está más lejos de ese punto lo hará con mayor lentitud (figura 14-24). En consecuencia, se crea un gradiente de velocidad dv/dz. La viscosidad η se define como:

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz} \tag{14-8}$$

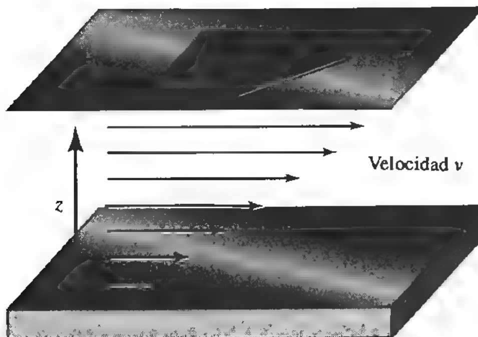


FIGURA 14-24 La viscosidad está relacionada con el gradiente de velocidad producida en un líquido, cuando se le aplica un esfuerzo cortante τ.

Las unidades de viscosidad son Pa · s, g/cm · s, y el poise, donde 1 poise = 1 g/cm · s = 0.1 Pa · s. En el agua, un esfuerzo cortante bajo hace que el líquido fluya a alta velocidad; la viscosidad η es baja, aproximadamente de 0.01 poise a 20°C. En un líquido más espeso, como la glicerina, se requiere de un esfuerzo cortante más elevado para producir la misma velocidad de flujo y la viscosidad es mayor (aproximadamente 15 poise para la glicerina).

En el vidrio cerámico, los grupos de átomos como las islas, anillos o cadenas de silicatos, se mueven uno al lado del otro en respuesta al esfuerzo, permitiendo la deformación. Sin embargo, la deformación entre estos grupos de átomos ofrece resistencia al esfuerzo cortante aplicado. A alta temperatura, digamos por arriba del punto de fusión del vidrio, la resistencia es muy baja y el vidrio líquido se puede vaciar; esto es, se deforma y fluye bajo su propio peso. La viscosidad de un vidrio líquido es típicamente menor a 500 poises; más viscoso que el agua, pero aún capaz de fluir con facilidad.

Sin embargo, la viscosidad del vidrio depende de la temperatura.

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{Q_\eta}{RT} \tag{14-9}$$

Conforme se reduce la temperatura, se incrementa la viscosidad y el vidrio se hace más difícil de deformar. La energía de activación Q_η está relacionada con la facilidad con la cual los grupos de átomos se mueven unos al lado de otros. La adición de modificadores, como el Na_2O rompe

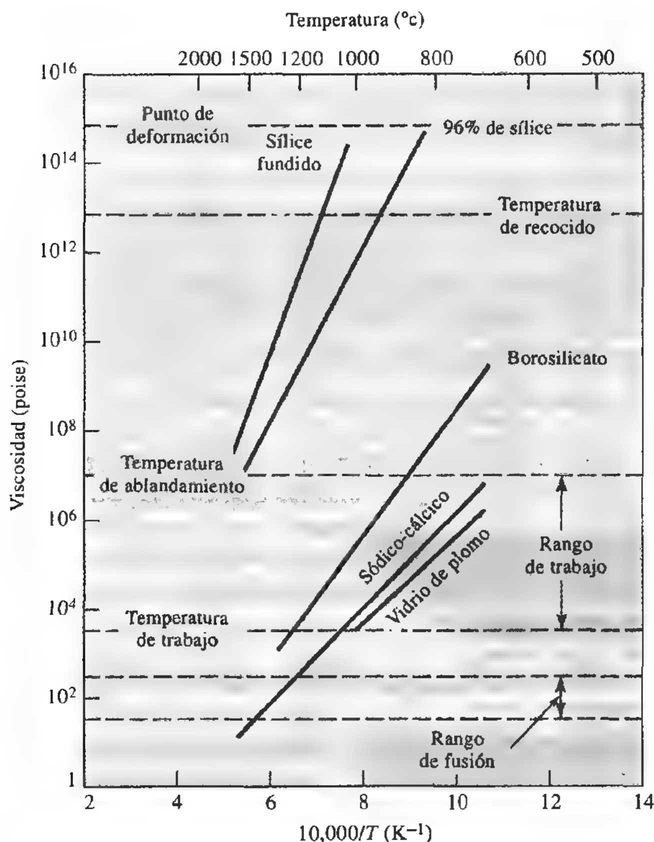


FIGURA 14-25 Efecto de la temperatura y de la composición en la viscosidad del vidrio.

la estructura de la red, permitiendo que los grupos de átomos se muevan con mayor facilidad, reduciendo Q_η y disminuyendo la viscosidad del vidrio (figura 14-25).

Varias temperaturas críticas de proceso están relacionadas con la viscosidad del vidrio. El *rango de fusión*, en el cual el vidrio es fluido ocurre cuando la viscosidad es muy baja, es decir, de aproximadamente 50 a 500 poise. Las viscosidades en el *rango de trabajo* varían de 10^4 hasta 10^7 poise; en el rango de trabajo, el vidrio se puede conformar en formas útiles. A temperaturas aún más bajas, ocurre el *punto de recocido*; aquí la viscosidad es de aproximadamente 10^{13} poise y puede existir apenas la suficiente movilidad de las cadenas vítreas para que se puedan reducir los esfuerzos residuales. A temperaturas aún menores, más allá del punto de deformación, el vidrio aparece totalmente rígido.

Termofluencia en los cerámicos Como los cerámicos a menudo se diseñan para uso a altas temperaturas, la resistencia a la termofluencia es una propiedad importante. Los cerámicos cristalinos tienen buena resistencia a la termofluencia, por sus altos puntos de fusión y su elevada energía de activación para la difusión. La figura 14-26 compara la resistencia a la flexión de varios materiales cerámicos con una superaleación Ni-Cr; los cerámicos tienden a conservar su resistencia, algunas veces por encima de 1200°C.

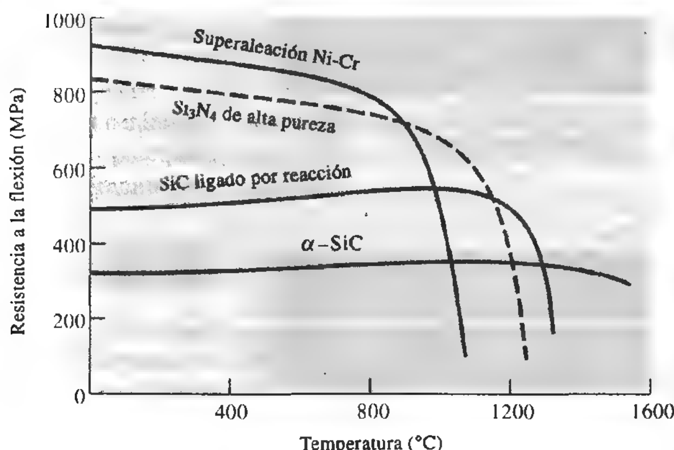
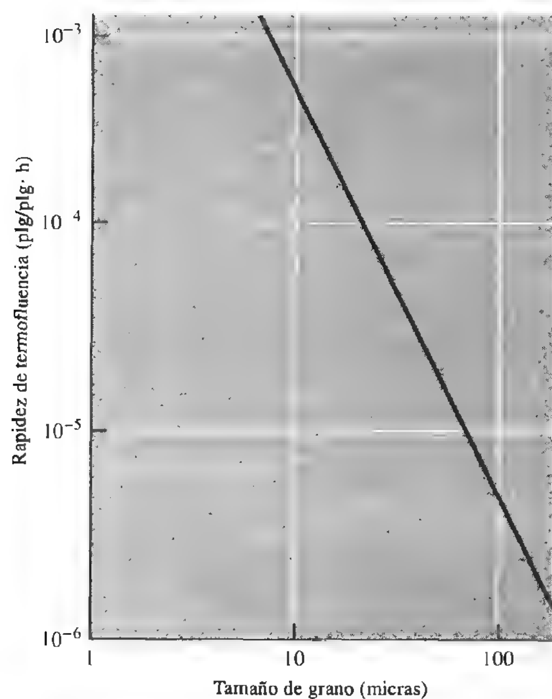


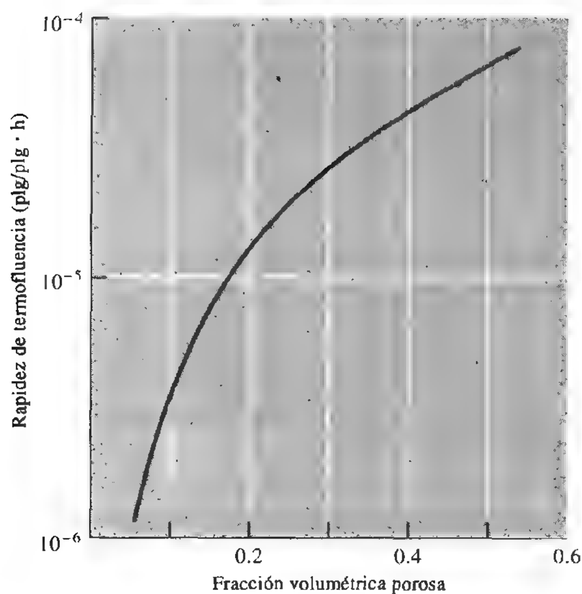
FIGURA 14-26 Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la flexión de varios materiales cerámicos, en comparación con una superaleación de níquel-cromo.

La termofluencia en los cerámicos cristalinos frecuentemente ocurre como resultado del deslizamiento de los bordes de grano. Conforme los granos se deslizan uno sobre otro, se pueden iniciar las grietas y finalmente causar la falla. Varios factores facilitan el deslizamiento de los bordes de grano y, en consecuencia, reducen la resistencia a la termofluencia:

1. *Tamaño de grano.* Los tamaños de grano más pequeños *incrementan* la tasa de termofluencia; así existen más bordes de grano y el deslizamiento de bordes de éstos se facilita [figura 14-27(a)].
2. *Porosidad.* Al incrementar la porosidad en el cerámico, se reduce su sección transversal y aumenta el esfuerzo que actúa sobre el producto cerámico para una carga dada; los poros también facilitan el deslizamiento de los bordes de grano. En consecuencia, la tasa de termofluencia se incrementa [figura 14-27(b)].



(a)



(b)

FIGURA 14-27 (a) La rapidez de termofluencia en el MgO se reduce conforme se incrementa el tamaño de grano. (b) La rapidez de termofluencia en Al_2O_3 se incrementa cuando el cerámico contiene una mayor cantidad de porosidad.

3. *Impurezas.* Diversas impurezas pueden provocar la formación de fases vítreas en los bordes de grano, permitiendo termofluencia debido al flujo viscoso.
4. *Temperatura.* Las altas temperaturas reducen la resistencia de los bordes de grano, incrementan la velocidad de difusión y promueven la formación de fases vítreas.

La tasa de termofluencia de los vidrios está relacionada íntimamente con la viscosidad. En algunos vidrios, la tasa de termofluencia $d\varepsilon/dt$ está dada por:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}, \tag{14-10}$$

donde σ es el esfuerzo aplicado. Por lo tanto, la tasa de termofluencia se incrementa de manera exponencial en función de la temperatura (reduciendo la viscosidad). En los vidrios de silicatos, la mejor resistencia a la termofluencia se obtiene para el sílice puro; conforme se van agregando óxidos modificadores como el MgO, el SrO y el PbO, se reduce la viscosidad y por lo tanto la resistencia a la termofluencia.

Muchos cerámicos contienen una mezcla de fases vítreas y cristalinas. En la producción de muchos cerámicos, se forma una fase vítrea entre las partículas cristalinas; la fase vítrea une a las partículas cristalinas entre sí para producir la forma cerámica requerida. Al calentarse el cerámico, el flujo viscoso de la fase vítrea promueve el deslizamiento de bordes de grano y reduce la resistencia a la termofluencia y a la alta temperatura. Por otra parte, si se permite que una fase cristalina precipite dentro de una fase vítrea, la viscosidad de la fase vítrea se incrementa, mejorando la resistencia a la termofluencia. Esta característica también se utiliza con ventaja en los vidrios cerámicos; inicialmente estos materiales son totalmente vítreos y posteriormente se realiza una precipitación controlada de las fases cristalinas incrementando las propiedades de alta temperatura del componente.

EJEMPLO 14-10

A una hoja de vidrio sódico-cálcico de 100 cm de altura se le aplica un esfuerzo de 100 MPa para ser utilizada como puerta de un horno. La temperatura del vidrio es de 150°C. ¿Cuál es la velocidad de deformación en el vidrio? ¿Cuánto se deformará en 20 años de uso continuo?

SOLUCIÓN

La figura 14-25 no incluye la viscosidad a 25°C; se utilizará esta figura para determinar las constantes en la ecuación 14-9. De la gráfica para el vidrio sódico-cálcico, se encuentra que la viscosidad es de 10^2 cuando 10,000/T = 6.1, o T = 1639 K. Similarmente, $\eta = 10^6$ cuando 10,000/T = 9.9, es decir T = 1010 K. Utilizando ecuaciones simultáneas

$$\ln 10^2 = 4.605 = \ln \eta_0 + \frac{Q_\eta}{1.987(1639)} = \ln \eta_0 + 0.000307 Q_\eta$$

$$\ln 10^6 = 13.816 = \ln \eta_0 + \frac{Q_\eta}{1.987(1010)} = \ln \eta_0 + 0.000498 Q_\eta$$

Por lo tanto,

$$Q_\eta = \frac{9.211}{0.00019} = 48{,}500 \text{ cal/mol}$$

$$\ln \eta_0 = 13.816 - (0.000498)(48{,}500) = -10.337, \text{ o}$$

$$\eta_0 = 3.24 \times 10^{-5}$$

A 150°C o 423 K, la viscosidad es

$$\eta = 3.24 \times 10^{\ 5} \exp \frac{48{,}500}{(1.987)(423)} = 3.723 \times 10^{20} \text{ poise}$$
$$= 3.723 \times 10^{19} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

De la ecuación 14-10, la velocidad de deformación es

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} = 100 \text{ MPa} \frac{10^{6} \text{ Pa/MPa}}{3.723 \times 10^{19} \text{ Pa} \cdot \text{s}}$$
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 2.686 \times 10^{-12} \text{ cm/cm} \cdot \text{s}$$

En 20 años hay 6.3×10^{8} segundos. La deformación total es

$$\Delta\varepsilon = (2.686 \times 10^{-12})(6.3 \times 10^{8}) = 0.00169 \text{ cm/cm}$$

La pieza de 100 cm de largo de vidrio se estirará 0.169 cm en 20 años de servicio.

14-8 Procesamiento y aplicaciones de los vidrios cerámicos

Con los vidrios se fabrican artículos útiles a alta temperatura, con la viscosidad controlada de tal forma que el vidrio puede ser conformado sin romperse. La figura 14-25 ayuda a comprender el proceso en función de los rangos de viscosidad.

1. *Rango líquido*. Se produce el vidrio en hojas y placas cuando el vidrio está en estado fundido. Las técnicas incluyen laminar el vidrio fundido a través de rodillos enfriados por agua o haciéndolo flotar sobre el estaño líquido (figura 14-28). El proceso de flotado en estaño líquido produce una superficie excepcionalmente lisa sobre el vidrio.

Algunas formas de vidrio, incluyendo lentes grandes, se producen vaciando el vidrio fundido en un molde y, a continuación, asegurando un enfriamiento tan lento como sea posible para minimizar esfuerzos residuales y evitar grietas del vidrio. Se pueden producir fibras de vidrio

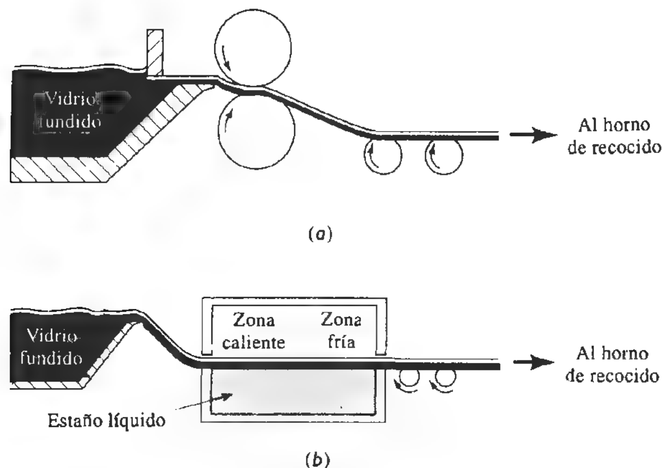


FIGURA 14-28 Técnicas para la manufactura de vidrio en hoja y en placa: (a) Laminado y (b) flotado del vidrio sobre estaño fundido.

pasando el vidrio líquido a través de pequeñas aberturas en un molde o dado de platino [figura 14-29(c)]. Típicamente, se producen en forma simultánea muchas fibras con un solo dado.

2. *Rango de trabajo.* Formas como las de los recipientes o de los focos se pueden formar por moldeado a presión, por estirado o soplado del vidrio en moldes (figura 14-29). A una *porción caliente* de vidrio líquido se le puede dar una forma burda (preforma) y a continuación someterla a presión mediante soplado en un molde caliente para producir la forma final. El vidrio se calienta a una temperatura en el rango de trabajo de tal forma que pueda ser formado, pero que no fluya.

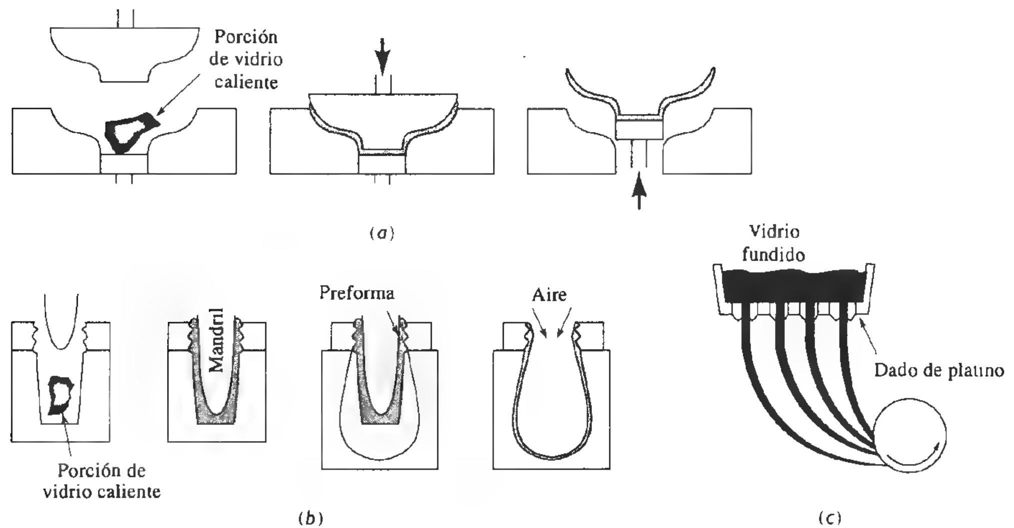


FIGURA 14-29 Técnicas para formar productos de vidrio: (a) A presión, (b) proceso de prensado y de soplado y (c) estirado de fibras.

3. *Rango de recocido.* Algunos componentes cerámicos se recocen para eliminar los esfuerzos residuales introducidos durante su formado. Por ejemplo, grandes piezas de vidrio vaciado a menudo se recocen y se enfrían lentamente para evitar grietas. Algunos vidrios pueden ser tratados térmicamente para causar la **devitrificación**, es decir, la precipitación de una fase cristalina a partir del vidrio.

El **vidrio templado** se produce al enfriar las superficies de placas de vidrio con aire, haciendo que las capas superficiales se enfríen y se contraigan. Cuando se enfría la parte central, su contracción queda restringida por la ya rígida superficie, generando esfuerzos de compresión en ambas superficies (figura 14-30). El vidrio preesforzado es capaz de soportar esfuerzos a tensión y golpes mucho más elevados que el vidrio sin templar.

Composiciones y diagramas de fases del vidrio El SiO_2 puro debe ser calentado a temperaturas muy altas para obtener viscosidades que permitan un conformado económico. La mayor parte de los vidrios comerciales están basados en el sílice; se agregan modificadores como sosa (Na_2O), para desordenar la estructura de red y reducir el punto de fusión, en tanto que se agrega calcita (CaO) para reducir la solubilidad del vidrio en el agua. El vidrio comercial más común contiene aproximadamente 75% de SiO_2, 15% de Na_2O y 10% de CaO. La figura 14-31 es una gráfica del liquidus del diagrama de fases ternario, que muestra el efecto tanto de

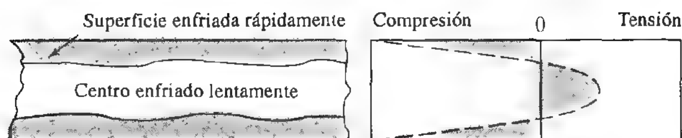


FIGURA 14-30 El vidrio templado se enfría rápidamente para producir esfuerzos residuales de compresión en sus superficies.

la sosa como de la calcita sobre el sílice; el cuadro muestra que la composición SiO_2-15% Na_2O-10% CaO tiene una temperatura de liquidus de aproximadamente 1100°C. Aunque su producción es poco costosa, los vidrios sódico-cálcico tienen poca resistencia al ataque químico y a los esfuerzos térmicos. La tabla 14-2 compara la composición de varios vidrios típicos.

Los vidrios de borosilicato, que contienen aproximadamente 15% B_2O_3 tienen excelente estabilidad química y dimensional. Sus usos incluyen productos vítreos de laboratorio (Pyrex) y recipientes para desechar desperdicios nucleares de alto nivel radiactivo. El vidrio de

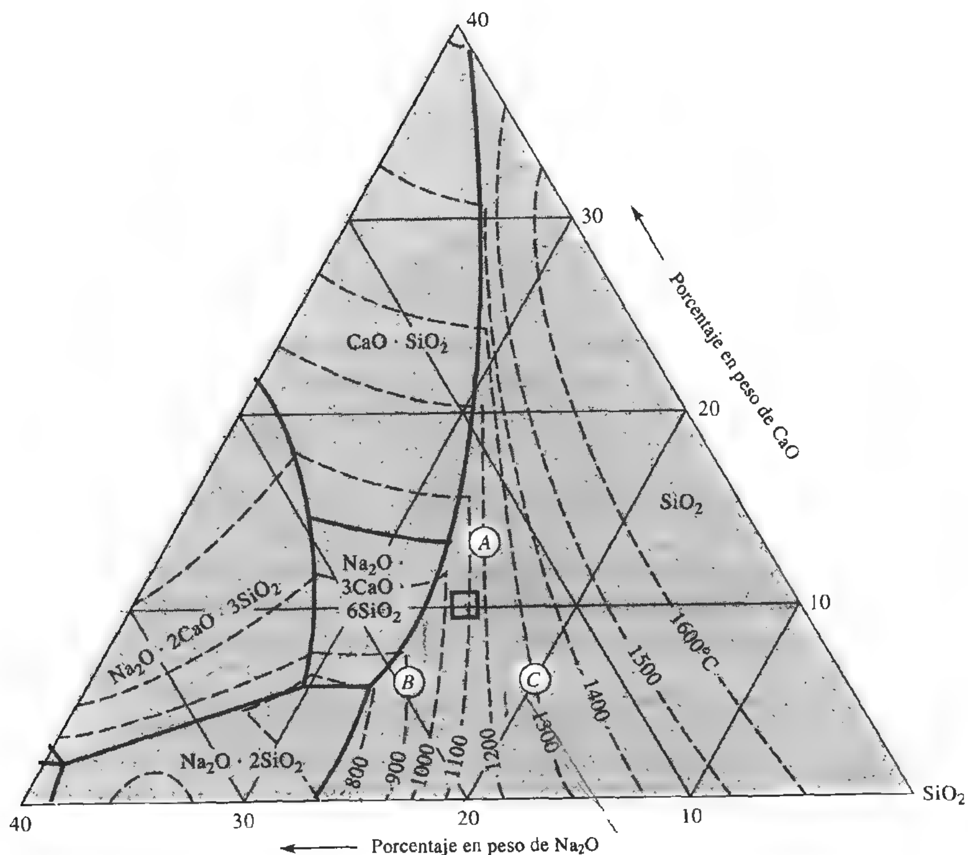


FIGURA 14-31 Gráfica del liquidus para el diagrama de fases SiO_2-CaO-Na_2O.

TABLA 14-2 Composiciones de vidrios típicos (en porcentaje en peso)

Vidrio	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	B_2O_3	MgO	PbO	Otros
Sílice fundido	99							
Vycor	96				4			
Pyrex	81	2		4	12			
Jarras de vidrio	74	1	5	15		4		
Vidrio para ventana	72	1	10	14		2		
Vidrio plano	73	1	13	13				
Focos	74	1	5	16		4		
Fibras	54	14	16		10	4		
Termómetro	73	6		10	10			
Vidrio de plomo	67			6			17	10% K_2O
Cristal óptico	50			1			19	13% BaO, 8% K_2O, ZnO
Vidrio óptico	70			8	10			2% BaO, 8% K_2O
Fibras de vidrio-F	55	15	20		10			
Fibras de vidrio-S	65	25				10		

borosilicato de calcio y aluminio, es decir el vidrio E, se utiliza como vidrio de uso general para materiales compuestos, como la fibra de vidrio. Los vidrios de aluminosilicato con 20% de Al_2O_3 y 12% de MgO y los vidrios de alto sílice con 3% de B_2O_3 son excelentes para resistir altas temperaturas y para protección contra choques térmicos o contra el calor. El vidrio S, que es un aluminosilicato de magnesio, se utiliza en la producción de fibras de alta resistencia para materiales compuestos. El sílice fundido, es decir, SiO_2 virtualmente puro es el de mejor resistencia a temperaturas altas, al choque térmico y al ataque químico, aunque también resulta costoso. En los sistemas de fibra óptica se utiliza un sílice fundido de particular alta calidad.

Con estos materiales también se pueden obtener cualidades ópticas especiales, incluyendo sensibilidad a la luz. Los vidrios fotocromáticos, que se oscurecen debido a la porción ultravioleta de la luz solar, se utilizan para lentes. El vidrio fotosensible se oscurece de manera permanente al ser expuesto a la luz ultravioleta; si solamente se exponen porciones seleccionadas del vidrio y a continuación se sumerge en ácido hidrofluorídrico, se pueden producir grabados. Los vidrios policromáticos son sensibles a toda luz, no sólo a radiaciones ultravioleta.

EJEMPLO 14-11 Diseño de un vidrio sódico-cálcico

Diseñe un vidrio sódico-cálcico capaz de fundirse a una temperatura de 1000°C.

SOLUCIÓN

Para fundirlo, el vidrio deberá ser calentado por encima de su temperatura de liquidus. Su viscosidad deberá ser lo suficientemente baja para que fluya fácilmente dentro del molde. Por lo tanto, si se desea vaciar el líquido a 1000°C, se podría seleccionar una composición de vidrio

que tenga un liquidus inferior, por ejemplo 900°C. Si se utilizan las composiciones siguientes (que aparecen en el diagrama de fases de sílice sosa-calcita de la figura 14-31):

Vidrio *A*: 74% SiO_2-13% CaO-13%Na_2O

Vidrio *B*: 74% SiO_2-6% CaO-20%Na_2O

Vidrio *C*: 80% SiO_2-7% CaO-13%Na_2O

De la gráfica de liquidus, se encontró que el vidrio *A* tiene un punto de liquidus de 1200°C, el vidrio *B* uno de 900°C y el vidrio *C* uno de 1300°C. De estos tres vidrios, el *B* es la elección obvia.

Naturalmente, otras composiciones pudieran también tener un liquidus de 900°C. Si se aumenta ligeramente el CaO, todavía se obtendrá un vidrio con el liquidus requerido, pero el proceso resultará más difícil; si se reduce el CaO, también se obtendrá un vidrio con el liquidus requerido, pero la solubilidad del vidrio en el agua aumentará.

14-9 Procedimiento y aplicación de los vidrios cerámicos

Los **vidrios cerámicos** son en parte cristalinos y en parte vítreos. Pueden obtenerse productos con una porosidad muy baja al elaborar un producto utilizando técnicas de conformación convencional del vidrio, como la presión en molde o el soplado. Sin embargo, el vidrio tiene baja resistencia a la termofluencia. Una vez fabricada la pieza, se pueden mejorar sus propiedades a alta temperatura mediante la precipitación de una fase cristalina.

El primer paso en la producción de un vidrio cerámico es asegurarse de que no ocurra cristalización durante el enfriamiento desde la temperatura de conformado. Se puede utilizar un diagrama de transformación de enfriamiento continuo, muy parecido al diagrama CCT de los aceros [figura 14-32(a)]. Si el vidrio se enfría con demasiada lentitud, se cruzará una línea de transformación; empezará la nucleación y el crecimiento de cristales, pero de manera no controlada. La adición al vidrio de óxidos modificadores, de manera muy similar a la adición de elementos de aleación en el acero, traslada la curva de transformación hacia tiempos más prolongados, evitando la devitrificación incluso a bajas velocidades de enfriamiento.

La nucleación de la fase cristalina se controla de dos maneras: primero, el vidrio contiene agentes, como el TiO_2, que proporcionan sitios para la nucleación. Segundo, se diseña un tratamiento térmico para conseguir el número apropiado de núcleos; la temperatura deberá ser relativamente baja, a fin de aumentar al máximo la velocidad de nucleación [figura 14-32(b)]. Sin embargo, una vez que la nucleación haya ocurrido, la proporción general de cristalización dependerá de la velocidad de crecimiento de los cristales; se requieren temperaturas mayores para incrementar al máximo la velocidad de crecimiento. En consecuencia, puede diseñarse una historia térmica similar a la que aparece en la figura 14-32(c). La etapa de baja temperatura proporciona las condiciones para la nucleación y la etapa de alta temperatura acelera la proporción de crecimiento de los cristales; la pieza puede llegar a cristalizarse hasta en un 90 por ciento.

Esta estructura especial puede dar buena resistencia mecánica y buena tenacidad, frecuentemente con bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia a la corrosión en temperaturas altas. Quizás el vidrio cerámico de mayor importancia se basa en el sistema Li_2O-Al_2O_3-SiO_2. Estos materiales se utilizan para utensilios de cocina (Corning Ware®) y en cubiertas cerámicas para estufas. En aplicaciones de comunicaciones y de cómputo se utilizan otros vidrios cerámicos.

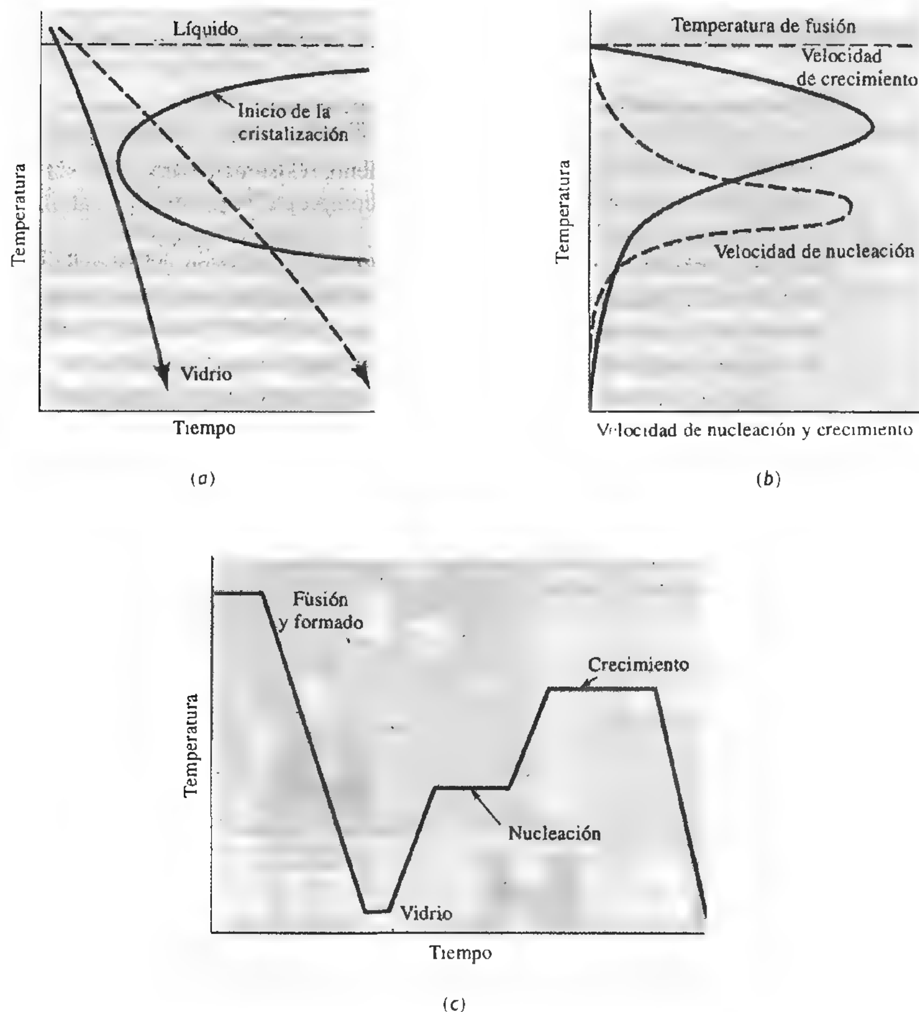


FIGURA 14-32 Producción de un vidrio cerámico: (a) El enfriamiento debe ser rápido, para evitar la iniciación de la cristalización. (b) La velocidad de nucleación de los precipitados es alta a bajas temperaturas, en tanto que la velocidad de crecimiento de los precipitados aumenta a temperaturas mayores. (c) Un proceso típico incluye varias etapas, para asegurar la producción de la estructura correcta en un tiempo total corto.

14-10 Procesamiento y aplicaciones de productos de arcilla

Los cerámicos cristalinos frecuentemente se usan para la manufactura de artículos útiles, preparando una forma o compacto con materias primas en polvo fino. A continuación el polvo se une por reacción química, **vitrificación** parcial o completa (fusión), o por sinterizado.

Los productos de arcilla forman un grupo de cerámicos tradicionales que se utilizan para la producción de tubos, ladrillos, artefactos de cocina y otros productos comunes. La arcilla, como la caolinita, y el agua sirven como aglutinante inicial para los polvos cerámicos, que típicamen

te son de sílice. Otros materiales, como el feldespato [$(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$] sirven como agentes fundentes (formadores de vidrio) durante el tratamiento térmico posterior.

Técnicas de conformado para productos de arcilla Los polvos, la arcilla, el fundente y el agua se mezclan y se les da forma (figura 14-33). Mezclas secas o semisecas se comprimen en formas "verdes" (sin hornear) con suficiente resistencia para poder ser manejadas. Para una compactación más uniforme de las formas complejas, se puede efectuar un prensado isostático; los polvos se colocan en un molde de hule y se someten a alta presión en un gas o en un medio líquido. A mayores contenidos de humedad, los polvos son más plásticos o conformables. A estas mezclas plásticas se les puede aplicar procesos de **conformado hidroplástico**, incluyendo extrusión, recortado y conformado a mano. Los lodos cerámicos pueden inyectarse en moldes cuando contienen grandes cantidades de plastificantes orgánicos en vez de agua.

Aun los contenidos de humedad superiores permiten la formación de una **pasta**, es decir, un lodo de polvos cerámicos finos que se puede verter. Esta pasta se vacía en un molde poroso, y el agua que contiene y que está en contacto con el molde es atraída hacia el mismo, dejando un sólido blando con un contenido bajo de humedad. Cuando de esta pasta se ha extraído suficiente agua para producir el espesor sólido deseado; se deja escurrir el barro o pasta líquida restante y queda una cáscara hueca. El **moldeo con pasta** o por escurrimiento se utiliza en la manufactura de lavamanos y otros productos comerciales.

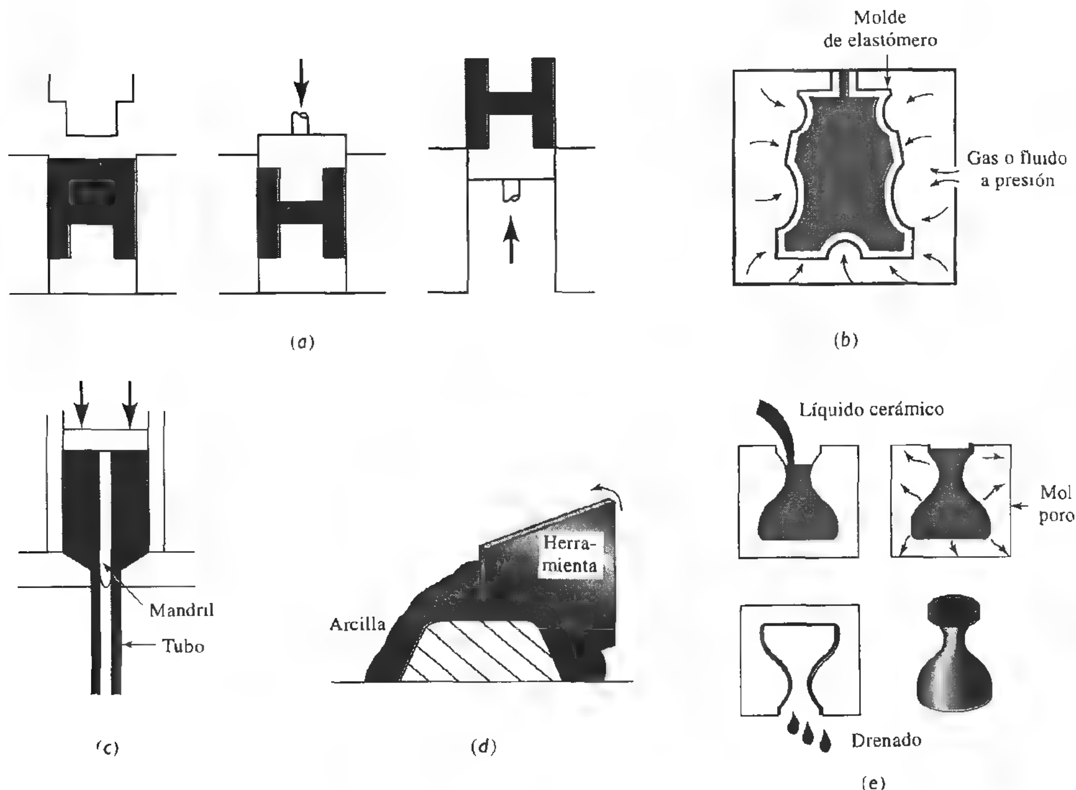


FIGURA 14-33 Procesos para el conformado de cerámicos cristalinos: (a) Compresión, (b) compresión isostática, (c) extrusión, (d) moldeo con tarraja y (e) moldeo por escurrimiento.

Después del conformado, los cuerpos cerámicos, es decir, los cuerpos verdes, siguen siendo débiles, contienen agua y otros lubricantes y son porosos. Por tanto, se requiere de un secado y horneado posterior.

Secado y horneado de productos de arcilla Durante el secado, la humedad excesiva se elimina y ocurren grandes cambios dimensionales (figura 14-34). Inicialmente, el agua existente entre las plaquetas de arcilla o agua interparticular se evapora y es la causa de la mayor parte de la contracción. Después ocurrirá un cambio dimensional relativamente pequeño cuando se evapore el agua restante entre los poros. Para conseguir un secado uniforme de toda la pieza, se controla cuidadosamente la temperatura y la humedad, minimizando así esfuerzos, distorsión y agrietamiento.

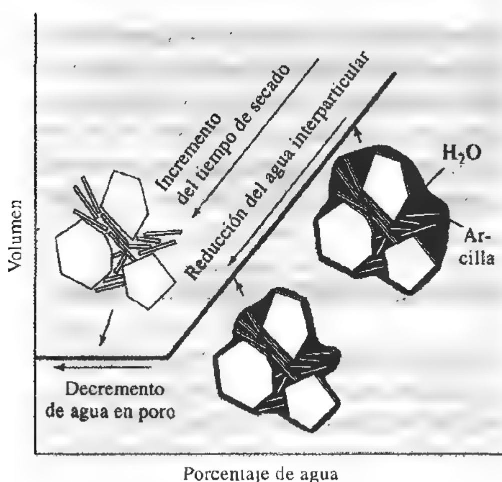


FIGURA 14-34 Cambio de volumen de un cuerpo cerámico al eliminar la humedad durante el secado. Los cambios dimensionales cesan una vez extraída el agua interparticular.

La rigidez y la resistencia de una pieza cerámica se obtienen durante su **horneado**. Durante el calentamiento, la arcilla se deshidrata eliminando el agua que forma parte de la estructura cristalina de la caolinita y empieza la vitrificación, o la fusión (figura 14-35). Las impurezas y el agente fundente reaccionan con las partículas cerámicas (SiO_2) y con la arcilla, produciendo una fase líquida de bajo punto de fusión en las superficies de grano. El líquido ayuda a eliminar la porosidad y, después del enfriamiento, se convierte en un vidrio rígido que une a las partículas cerámicas. Esta fase vítrea proporciona una **unión cerámica**, pero también causa una contracción adicional de la totalidad del cuerpo cerámico.

El tamaño de grano de la pieza final está determinado principalmente por el tamaño de las partículas del polvo original. Además, conforme se incrementa la cantidad de fundente, se reduce la temperatura de fusión; se formará más vidrio y los poros se harán más redondos y más pequeños. Un menor tamaño de grano inicial acelera este proceso, al generar más superficies en las cuales pueda ocurrir la vitrificación.

Aplicaciones de productos de arcilla Muchos productos estructurales de arcilla y loza se producen mediante los procesos descritos. Los ladrillos y losetas que se utilizan en la construcción se elaboran por compresión o extrusión, se secan y se hornean para producir la unión cerámica. Altas temperaturas de horneado o partículas más pequeñas producen mayor vitrificación, menos porosidad y una densidad superior. Una densidad más elevada mejora las propiedades mecánicas, aunque reduce la calidad aislante del ladrillo o de la loseta.

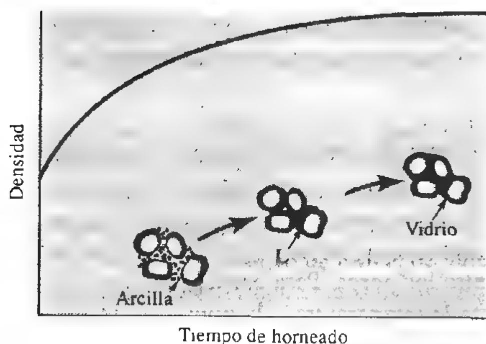


FIGURA 14-35 Durante el horneado, la arcilla y otros materiales fundentes reaccionan con partículas más gruesas para producir una unión vítrea y reducir la porosidad.

La loza de barro es un producto de arcilla porosa horneada a temperaturas relativamente bajas. Hay poca vitrificación; la porosidad es muy alta e interconectada, y esta cerámica puede tener fugas. En consecuencia, estos productos deben recubrirse con un vidriado impermeable.

A temperaturas más elevadas de horneado, con más vitrificación y menos porosidad, se produce la loza pétrea o gres. Esta loza, utilizada para las tuberías de drenaje de aguas negras, contiene una porosidad de sólo 2 a 4 por ciento. La porcelana necesita temperaturas de horneado todavía superiores para obtener una completa vitrificación casi sin porosidades.

14-11 Procesamiento y aplicaciones de cerámicos avanzados

Los cerámicos estructurales avanzados están diseñados para optimizar las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. A fin de alcanzar estas propiedades, se requiere, en comparación con la cerámica tradicional, un control excepcional de la pureza, del procesamiento y de la microestructura. A menudo se sintetizan materias primas mediante métodos complejos a fin de obtener una adecuada pureza de polvo. También se utilizan técnicas especiales para conformar estos materiales en productos útiles. Para poder efectuar una comparación, el efecto del procesamiento de un nitruro de silicio aparece en la tabla 14-3.

Compresión y sinterizado Muchos de los cerámicos más avanzados empiezan en forma de polvo, se mezclan con un lubricante para mejorar su compactación, y se prensan para darles forma, la cual, una vez comprimida, se sinteriza para que se desarrolle la microestructura y propiedades requeridas. No se desea la vitrificación y en vez de ello se consigue la resistencia deseada mediante la difusión.

Durante el sinterizado, primero los iones se difunden a lo largo de los bordes y superficies de grano, hacia los puntos de contacto entre partículas, generando puentes y conexiones entre

TABLA 14-3 Propiedades del Si_3N_4

Proceso	Resistencia a la compresión (psi)	Resistencia a la flexión (psi)
Moldeado por escurrimiento líquido	20,000	10,000
Unión por reacción	112,000	30,000
Compresión en caliente	500,000	125,000

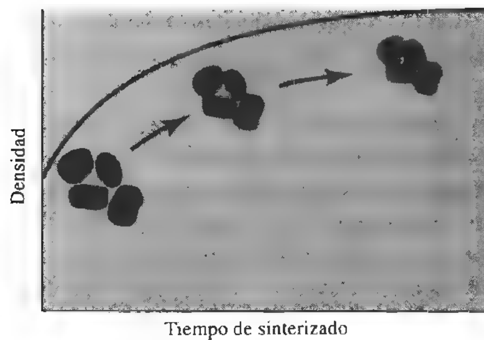


FIGURA 14-36 Durante el sinterizado, la difusión produce puentes entre las partículas y finalmente hace que los poros se cierren.

granos individuales (figura 14-36). Una difusión adicional de los bordes de grano reduce los poros, incrementando la densidad y, al mismo tiempo, los poros se hacen más redondos. Partículas inicialmente más finas y temperaturas más altas aceleran la velocidad de reducción de poros.

Incluso después de largos tiempos de sinterizado todavía podría quedar porosidad en la pieza cerámica y la probabilidad de falla puede ser muy alta. Es posible agregar aditivos a las materias primas para facilitar el desarrollo de una máxima densidad. Sin embargo estos aditivos del sinterizado típicamente realizan lo anterior introduciendo una fase vítrea de bajo punto de fusión. Aunque se consigue minimizar la porosidad, otras propiedades, como la resistencia a la temofluencia, se deterioran.

En algunos casos, particularmente en cerámicos avanzados, el conformado por compactación de polvos se efectúa a altas temperaturas, mediante prensas calientes o por compresión isostática en caliente (HIP, por sus siglas en inglés). En el proceso HIP, los polvos se sellan en recipientes metálicos o de vidrio; entonces se calientan y compactan simultáneamente en un recipiente de gas inerte a presión. Este proceso permite utilizar menos lubricante y proporciona por lo menos algo de sinterizado simultáneo, resultando en partes con baja porosidad y con propiedades mecánicas deseables.

Una diferencia importante entre los cerámicos avanzados y los metales típicos es que, una vez terminado el sinterizado y fabricado el componente cerámico, su microestructura queda fija.

Unión por reacción Algunos materiales cerámicos, como el Si_3N_4, se producen mediante **unión por reacción.** El silicio se conforma y a continuación se le hace reaccionar con nitrógeno para formar el nitruro. La unión por reacción, que se puede efectuar a temperaturas más bajas proporciona un mejor control dimensional, en comparación con la compresión en caliente. Sin embargo, se obtienen densidades y propiedades mecánicas menores.

Proceso sol gel Este proceso se utiliza para producir y consolidar polvos cerámicos puros excepcionalmente finos. Se prepara una solución coloidal líquida, que contenga iones metálicos disueltos. Las reacciones de hidrólisis forman una solución organometálica o sol, compuesta por cadenas tipo polimérica, con iones metálicos y oxígeno. De la solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales producen un gel rígido. El gel es secado y horneado para el sinterizado y la compactación de la pieza terminada de cerámica; las temperaturas de sinterizado son bajas debido a los polvos altamente reactivos. Temperaturas de horneado más elevadas permiten la producción de vidrios y de vidrios cerámicos. El proceso sol gel se puede utilizar en la producción de UO_2 para combustible de reactores nucleares, en estructuras perovskitas como

el titanato de bario para dispositivos electrónicos, en alúmina de grano ultrafino para aplicaciones estructurales de alta resistencia y en una amplia variedad de otros productos cerámicos.

Unión y ensamble de piezas cerámicas Con frecuencia los productos cerámicos se fabrican como componentes monolíticos, en vez de ensambles de varias piezas. Cuando dos componentes cerámicos se ponen en contacto bajo carga, en la superficie frágil se crean concentraciones de esfuerzos, lo cual provoca una mayor probabilidad de falla.

Además, los métodos para unir piezas cerámicas son limitados. Los cerámicos frágiles no se pueden unir por procesos de soldadura por fusión o de unión por deformación. A bajas temperaturas, se pueden conseguir uniones adhesivas utilizando materiales poliméricos; a temperaturas superiores se pueden utilizar cementos cerámicos. La unión por difusión se utiliza para unir cerámicos entre sí con metales.

Materiales y aplicaciones avanzadas Los cerámicos avanzados incluyen los carburos, los boruros, los nitruros y los óxidos (tabla 14-4). Generalmente estos materiales se seleccionan tanto por sus propiedades *mecánicas como físicas a alta* temperatura. Las aplicaciones estructurales típicas incluyen el motor de automóvil "todo de cerámica" (que requiere buena resistencia al desgaste y buenas propiedades a temperaturas elevadas) y componentes para turborreactores y turbinas. Un extenso grupo de cerámicos avanzados se usa en aplicaciones no estructurales, aprovechando sus únicas propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas, su buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, su capacidad de catalizador en reacciones químicas, su capacidad de servir como sensores en la detección de gases peligrosos y por ser adecuados para dispositivos de prótesis y otros "componentes de repuesto para el cuerpo humano".

La *alúmina* (Al_2O_3) se utiliza para contener metal fundido o para operar a alta temperatura, donde se requiera buena resistencia. También se utiliza la alúmina como sustrato aislante para soporte de circuitos integrados. Una aplicación clásica es el aislante de las bujías. Igualmente se han descubierto algunas aplicaciones únicas en uso dental y médico, incluyendo restauración de dientes, relleno de huesos e implantes ortopédicos. La alúmina dopada o con impurezas de cromo es un láser.

TABLA 14-4 Propiedades mecánicas de cerámicos avanzados seleccionados

Material	Densidad (g/m^3)	Resistencia a la tensión (psi)	Resistencia a la flexión (psi)	Resistencia a la compresión (psi)	Módulo de Young (psi)	Tenacidad a la fractura (psi$\sqrt{plg}$)
Al_2O_3	3.98	30,000	80,000	400,000	56×10^6	5,000
SiC (sinterizado)	3.1	25,000	80,000	560,000	60×10^6	4,000
Si_3N_4 (unión por reacción)	2.5	20,000	35,000	150,000	30×10^6	3,000
Si_3N_4 (comprimido en caliente)	3.2	80,000	130,000	500,000	45×10^6	5,000
Sialón	3.24	60,000	140,000	500,000	45×10^6	9,000
ZrO_2 (parcialmente estabilizado)	5.8	65,000	100,000	270,000	30×10^6	10,000
ZrO_2 (tenacidad mejorada por transformación)	5.8	50,000	115,000	250,000	29×10^6	11,000

El *nitruro de aluminio* (AlN) proporciona un buen aislamiento eléctrico, pero tiene una alta conductividad térmica. Dado que su coeficiente de expansión térmica es similar al del silicio, el AlN es un sustituto adecuado del Al_2O_3 como material de sustrato para circuitos integrados. Se minimizan grietas, se obtiene el aislamiento eléctrico y, además, el calor generado por el circuito eléctrico puede eliminarse con rapidez. También es más adecuado que muchos otros materiales que se usan en circuitos eléctricos que operan a alta frecuencia.

El *carburo de boro* (B_4C) es muy duro y aún así extraordinariamente ligero. Además de su utilización como blindaje nuclear, encuentra uso en aplicaciones que requieren excelente resistencia a la abrasión, como parte en placas blindadas, aunque tiene propiedades pobres a alta temperatura.

El *carburo de silicio* (SiC) tiene una resistencia a la oxidación extraordinaria a temperaturas incluso por encima del punto de fusión del acero. A menudo el SiC se utiliza como recubrimiento para metales, para compuestos de carbono y otros cerámicos, a fin de dar protección a esas temperaturas extremas. El SiC también se utiliza como partículas o fibras para reforzar la matriz metálica o matriz cerámica de materiales compuestos (figura 14-37).

El *nitruro de silicio* (Si_3N_4) tiene propiedades similares al SiC, aunque su resistencia a la oxidación y a la alta temperatura es algo menor. Tanto el nitruro de silicio como el carburo de silicio son candidatos para componentes de motores automotrices y de turbinas de gas, permitiendo temperaturas de operación más elevadas y mejores eficiencias de combustible, con menor peso que los metales y aleaciones tradicionales.



FIGURA 14-37 Materiales de refuerzo de carburo de silicio: (a) Whiskers de SiC y (b) monocristales de SiC en forma de plaquetas. *(Cortesía de American Matrix, Inc.).*

El *sialón* se forma cuando el aluminio y el oxígeno remplazan parcialmente al silicio y al nitrógeno en el nitruro de silicio. La fórmula general del material es $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$; cuando $z = 3$, la fórmula es $Si_3Al_3O_3N_5$. Los cristales de sialón típicamente están incrustados en una fase vítrea basada en el Y_2O_3. Posteriormente, mediante un tratamiento térmico se permite que la fase vítrea se devitrifique, para mejorar la resistencia a la termofluencia. El resultado es un producto cerámico relativamente ligero, con un coeficiente bajo de expansión térmica, una buena tenacidad a la fractura, y una resistencia superior a la de muchos de los demás cerámicos avanzados comunes. El sialón puede encontrar aplicaciones en componentes para motor y otras aplicaciones, que a su vez involucran altas temperaturas y condiciones severas de desgaste.

El *boruro de titanio* (TiB_2) es un buen conductor de la electricidad y del calor. Además, tiene excelente tenacidad. El TiB_2, junto con el carburo de boro, el carburo de silicio y la alúmina, son aplicables en la producción de blindajes.

La *urania* (UO_2) es ampliamente utilizada como combustible de reactores nucleares. Este material tiene una estabilidad dimensional excepcional, debido a que su estructura cristalina puede aceptar los productos del proceso de fisión.

EJEMPLO 14-12 Diseño de una biela de cerámica

Diseñe una biela de cerámica que conecte el pistón con el cigüeñal de un motor de automóvil. Las bielas de metal típicamente tienen esfuerzos de cedencia de aproximadamente 80,000 psi.

SOLUCIÓN

Para remplazar la pieza de metal, se puede tomar en consideración un cerámico avanzado, de propiedades adecuadas. La tabla 14-4 muestra que el Al_2O_3 y el SiC sinterizado tienen resistencias a la flexión cerca de los 80,000 psi, en tanto que el Si_3N_4, el sialón y el ZrO_2 comprimidos en caliente tienen resistencias a la flexión por encima de los 80,000 psi.

Sin embargo, la tabla 14-4 no incluye ninguna medida de confiabilidad de los cerámicos, como lo es el módulo de Weibull. Aunque los cerámicos avanzados tienen buena resistencia mecánica y buena resistencia a alta temperatura, también existe mayor probabilidad de que contengan o desarrollen defectos o grietas de tamaño crítico. Aunque generalmente los esfuerzos que actúan sobre una biela son de compresión y los cerámicos tienen buena resistencia a la compresión, cualquier problema que pudiera producir esfuerzos a tensión, particularmente en una pieza que contuviera una falla, podría tener resultados catastróficos.

También podrían encontrarse problemas al sujetar la cubierta del cojinete al resto de la biela; por lo tanto, se deberían diseñar sujetadores apropiados. Una vez ensamblada la biela, se tendrían puntos de contacto donde quizá se desarrollarían concentraciones de esfuerzos y, con facilidad, ahí podría generarse una falla vital.

En este momento, lo recomendable sería no tomar en cuenta los materiales cerámicos para esta aplicación. ■

14-12 Refractarios

Los materiales refractarios son componentes importantes del equipo utilizado en la producción, refinación y manejo de metales y vidrios; en la construcción de hornos para tratamientos térmicos y en otros equipos de procesos a alta temperatura. Los **refractarios** deben soportar alta temperatura sin corroerse o debilitarse por el entorno. Los refractarios típicos están compuestos por diversas partículas gruesas de óxido aglutinadas con un material refractario más fino. Este segundo material se funde al hornearse y proporciona la unión. En algunos casos, los ladrillos refractarios contienen aproximadamente de 20 a 25% de porosidad aparente, a fin de conseguir un mejor aislamiento térmico.

Los refractarios se dividen en tres grupos, ácido, básico y neutro, con base en su comportamiento químico (tabla 14-5).

Refractarios ácidos Los refractarios ácidos comunes incluyen las arcillas de sílice, de alúmina y refractarios de arcilla (una caolinita impura). El sílice puro a veces se utiliza para

TABLA 14-5 Composiciones de refractarios típicos (porcentaje en peso)

Refractario	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Cr_2O_3
Ácidos					
Sílice	95-97				
Ladrillo refractario de alta resistencia	51-53	43-44			
Ladrillo refractario de alta alúmina	10-45	50-80			
Básicos					
Magnesita			83-93	2-7	
Olivina	43		57		
Neutros					
Cromita	3-13	12-30	10-20	12-25	30-50
Cromita-magnesita	2-8	20-24	30-39	9-12	30-50

De *Ceramic Data Book*, Cahners Publishing Co. 1982.

contener metal derretido. En algunas aplicaciones, el sílice puede ser aglutinado con pequeñas cantidades de óxido de boro, que se funde y produce la unión cerámica. Cuando al sílice se le agrega una pequeña cantidad de alúmina, el refractario contiene un microconstituyente eutéctico con punto de fusión muy bajo (figura 14-38), y no es adecuado para aplicaciones refractarias por encima de los 1600°C, temperatura que frecuentemente se requiere para fabricar aceros. Sin embargo, cuando se le agregan mayores cantidades de alúmina, la microestructura contiene cantidades crecientes de mulita, $3Al_2O_3$-$2SiO_2$, con una alta temperatura de fusión. Estos refractarios de arcilla por lo general son relativamente débiles, pero poco costosos. Contenidos de alúmina por arriba de aproximadamente 50% constituyen los refractarios de alta alúmina.

Refractarios básicos Varios refractarios se basan en el MgO (magnesia o periclasa). El MgO puro tiene un punto de fusión alto, buena refractariedad y buena resistencia al ataque por

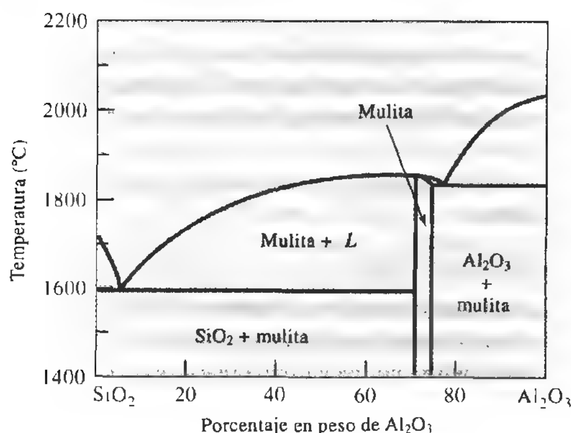


FIGURA 14-38 Diagrama de fases SiO_2-Al_2O_3, que es la base de los refractarios de silicatos de alúmina.

los entornos que a menudo se encuentran en los procesos de fabricación de acero. Los refractarios de olivina frecuentemente contienen forsterita o Mg_2SiO_4, también con altos puntos de fusión (figura 14-8). Otros refractarios de periclasa pudieran contener CaO o carbono. Típicamente, los refractarios básicos son más costosos que los refractarios ácidos.

Refractarios neutros Estos refractarios, que normalmente incluyen la cromita y la cromita-magnesita, pueden ser utilizados para separar refractarios ácidos de los básicos, impidiendo que uno ataque al otro.

Refractarios especiales El carbono, o grafito, es utilizado en muchas aplicaciones refractarias, particularmente cuando no hay oxígeno fácilmente disponible. Otros materiales refractarios incluyen la circonia (ZrO_2), el circón ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) y diversidad de nitruros, carburos y boruros. La mayor parte de los carburos, el TiC y el ZrC no resisten bien la oxidación y sus aplicaciones a alta temperatura son más adecuadas para situaciones de reducción. Sin embargo, el carburo de silicio es una excepción; cuando se oxida el SiC a alta temperatura, se forma en la superficie una capa delgada de SiO_2, protegiéndolos contra oxidación adicional hasta aproximadamente los 1500°C. Los nitruros y los boruros también tienen temperaturas de fusión altas y son menos susceptibles a la oxidación. Algunos de los óxidos y los nitruros son candidatos para uso en turborreactores.

14-13 Otros materiales cerámicos y sus aplicaciones

Además de su uso en la producción de materiales para la construcción, en aparatos domésticos, en materiales estructurales y refractarios, los materiales cerámicos encuentran toda una infinidad de aplicaciones, incluyendo las siguientes.

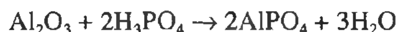
Cementos En un proceso conocido como cementación, las materias primas cerámicas se unen utilizando un aglutinante que no requiere horneado o sinterizado. Una reacción química convierte una resina líquida en un sólido que une las partículas. En el caso del silicato de sodio, la introducción de gas CO_2 actúa como catalizador para deshidratar la solución de silicato de sodio y convertirla en un material vítreo.



$$x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{vidrio}$$

La figura 14-39 muestra granos de arena sílice utilizada para producir moldes para la fundición de metal. El silicato de sodio líquido recubre los granos de arena, proporcionando puentes entre los mismos. La introducción del CO_2 convierte los puentes en sólidos, uniendo los granos de arena.

Las soluciones de polvo fino de alúmina, catalizadas mediante ácido fosfórico producen un cemento de fosfato de aluminio



$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

Cuando las partículas de alúmina se unen con el cemento del fosfato de aluminio, se producen refractarios capaces de operar a temperaturas tan altas como 1650°C.

El yeso es otro material que se endurece con la reacción por cementación



$$\text{CaSO}_4 \cdot \tfrac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \tfrac{3}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Cuando reacciona la pasta líquida, crecen cristales sólidos de entrelazamiento de sulfato de calcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), con poros muy pequeños entre los cristales. Mayores cantidades de agua

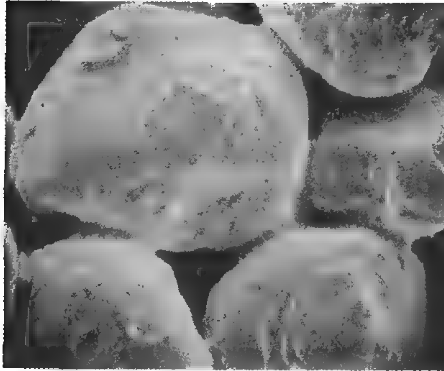


FIGURA 14-39 Fotografía de granos de arena sílice aglutinados con silicato de sodio mediante el mecanismo de cementación (× 60).

en la pasta original proporcionan más porosidad, pero también reducen la resistencia final del yeso. Uno de los usos importantes de este material es la construcción de muros en edificios.

La reacción de cementación más común e importante ocurre en el cemento Portland, utilizado para producir el concreto. Estos cementos se analizan en el capítulo 17.

Recubrimientos Con frecuencia los productos cerámicos se utilizan como recubrimientos protectores de otros materiales. Los recubrimientos comerciales comunes incluyen los vidriados y los esmaltados. Los vidriados se aplican sobre la superficie de un material cerámico para sellar un cuerpo de arcilla permeable, para dar protección y decorar, o para fines especiales. Los esmaltados se aplican sobre superficies metálicas. Los esmaltados y vidriados son productos de arcilla que se vitrifican fácilmente durante el horneado. Una composición común es el $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Mediante la adición de otros minerales se pueden producir en los vidriados y esmaltados colores especiales. El silicato de circonio da un vidriado blanco, el óxido de cobalto un vidriado azul, el óxido de cromo produce verde, el óxido de plomo da un color amarillo y se puede producir un vidriado rojo agregando una mezcla de sulfuros de selenio y cadmio.

Uno de los problemas que tienen los vidriados y esmaltados son las grietas o cuarteaduras superficiales, que ocurren cuando el vidriado tiene un coeficiente de expansión térmica distinto al del material subyacente. Frecuentemente, éste es el factor de mayor importancia para determinar la composición del recubrimiento.

Para materiales cerámicos avanzados y para metales de operación a alta temperatura se utilizan recubrimientos especiales. A los materiales compuestos carbono-carbono se les aplican recubrimientos de SiC para mejorar su resistencia a la oxidación. A las superaleaciones base níquel se le pueden aplicar recubrimientos de circonia, como barreras térmicas que protejan al metal contra la fusión o contra reacciones adversas.

Fibras A partir de materiales cerámicos se producen fibras para diversos usos como refuerzo de materiales compuestos, para ser tejidas en telas o para uso en sistemas de fibras ópticas. Las fibras de vidrio de borosilicato, las más comunes, proporcionan resistencia y rigidez a la fibra de vidrio. También se pueden producir fibras con una diversidad de materiales cerámicos, incluyendo alúmina, carburo de silicio y carburo de boro.

Un tipo especial de material fibroso es la loseta de sílice utilizada en el sistema de protección térmica del transbordador espacial. Las fibras de sílice están unidas por polvo de sílice para producir una loseta excepcionalmente ligera, con densidades tan bajas como 0.144 g/cm^3; esta loseta está recubierta con vidriados especiales de alta emisividad para conseguir protección hasta los 1300°C.

RESUMEN

Los materiales cerámicos son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos que forman compuestos duros, frágiles y de alto punto de fusión. Los cerámicos típicos son los aisladores eléctricos y térmicos, con buena estabilidad química y buena resistencia a la compresión.

Sin embargo, los materiales cerámicos inevitablemente contienen defectos. Dado que el cerámico por ser frágil, no puede ser deformado plásticamente, estos defectos limitan su capacidad de resistir cargas a tensión. Como la naturaleza de los defectos cambia de una pieza a la siguiente, diseñar componentes cerámicos para aplicaciones críticas es más difícil e incierto que con metales. La estadística de Weibull es importante para la determinación de la sensibilidad del material a los defectos; la tenacidad a la fractura nos da otra forma de medir la seguridad de los materiales cerámicos.

En los materiales cerámicos aparecen tres microestructuras básicas: cristalina, vítrea y una mezcla cristalina y vítrea.

- Los productos cerámicos cristalinos tienen buenas propiedades a alta temperatura y la deformación plástica bajo carga sólo ocurre en esas condiciones, debido al deslizamiento de bordes de grano. Algunos cerámicos cristalinos pueden aumentar su tenacidad mediante varios mecanismos, incluyendo el refuerzo por fibras, la incrustación de partículas cerámicas en una matriz metálica por transformación, mediante la utilización de métodos apropiados de manufactura y fabricación, y un cuidadoso control de la pureza y del tamaño de grano.
- Los vidrios cerámicos tienen pobres propiedades a altas temperaturas. Ocurre deformación plástica mediante flujo viscoso del vidrio, a menudo permitiendo velocidades altas de termofluencia.
- Son comunes los materiales cerámicos que contienen una mezcla de fases cristalinas y vítreas. Durante el horneado o el sinterizado se busca crear fases vítreas para mejorar la unión entre partículas cristalinas; en los vidrios cerámicos, para mejorar su resistencia se dejan precipitar fases cristalinas en una matriz vítrea. Sin embargo, en ambos casos puede presentarse flujo viscoso a alta temperatura y limitar la resistencia a la termofluencia.

El comportamiento mecánico de los cerámicos depende de manera importante del proceso de manufactura. Las propiedades de los materiales cerámicos son muy sensibles a la pureza de sus materias primas y al control de la microestructura, incluyendo las fases de los bordes de grano y la porosidad, la cual es consecuencia del método de producción. Se requieren procesos complejos de producción, y procesamiento cerámico en polvo para fabricar componentes monolíticos, en el caso de cerámicos estructurales avanzados.

GLOSARIO

Aumento de tenacidad por transformación Mejoría de la tenacidad de materiales cerámicos, al aprovechar los cambios volumétricos que acompañan una transformación polimórfica inducida por una grieta.

Barro Pasta líquida que se vacía en un molde. Cuando está empieza a endurecerse sobre la superficie del molde, el resto del líquido es drenado, dejando una forma cerámica hueca.

Cementación Unión de materias primas cerámicas en un producto útil, por medio de aglutinantes que forman un vidrio o un gel, sin horneado a alta temperatura.

Cerámicos vítreos Piezas cerámicas formadas en estado vítreo y que posteriormente se les deja cristalizar durante el tratamiento térmico, para conseguir mejor resistencia y tenacidad.

Cermet Compuesto que contiene partículas cerámicas en una matriz metálica, el cual tiene una buena combinación de dureza con otras propiedades, como la tenacidad.

Defecto de Griffith Grieta u otra imperfección en un material frágil, que concentra y amplifica un esfuerzo aplicado.

Densidad en masa Masa del cuerpo cerámico por unidad de volumen, incluyendo la porosidad cerrada e interconectada.

Devitrificación Precipitación de un producto cristalino a partir de un producto vítreo, por lo general a alta temperatura.

Distribución de Weibull Gráfica de la frecuencia de defectos en función del esfuerzo aplicado.

Flujo viscoso Deformación de un material vítreo a alta temperatura.

Formado hidroplástico Grupo de procesos mediante los cuales a una arcilla cerámica húmeda se le da una forma útil.

Formadores de vidrio Óxidos con gran resistencia de enlace que fácilmente producen un vidrio durante el procesamiento.

Fundente Aditivos para las materias primas cerámicas, que reducen la temperatura de fusión.

Horneado Calentamiento de un cuerpo cerámico a alta temperatura para hacer que se forme una unión cerámica.

Intermedios Óxidos que al ser agregados a un vidrio ayudan a extender la red vítrea, aunque estos óxidos normalmente no forman por sí mismos un vidrio.

Metasilicatos Estructuras de silicato de anillo o de cadena.

Modificadores Óxidos que al ser agregados a un vidrio interrumpen la red vítrea, causando finalmente cristalización.

Módulo de Weibull Medida de la confiabilidad de un producto cerámico, representado como la pendiente de una gráfica de probabilidades de falla acumuladas, en función de la resistencia.

Moldeo por escurrimiento Formación de una pieza cerámica hueca al introducir una pasta líquida en un molde. El agua del barro es extraída por el molde poroso, dejando una superficie más seca. El barro líquido en exceso puede ser entonces drenado.

Ortosilicatos Grupo de estructuras de silicatos basadas en una sola unidad tetraédrica de silicatos. También se les conoce como olivinas.

Pirosilicatos Grupo de estructuras de silicato basado en un par de unidades tetraédricas de silicato.

Porosidad aparente Porcentaje de porosidad interconectada en un cuerpo cerámico.

Porosidad real Porcentaje de porosidad cerrada interconectada en un cuerpo cerámico.

Preforma Forma vítrea, que sirve como paso intermedio en la producción de productos de vidrio. Posteriormente a la preforma se le da la forma del producto final.

Proceso sol gel Método para la producción de materiales cerámicos. Se prepara una solución de tipo polimérico (sol) que contiene iones de metal y oxígeno. El óxido sólido (gel) se precipita de la solución y subsecuentemente es horneado.

Refractarios Grupo de materiales cerámicos capaces de resistir altas temperaturas durante periodos prolongados.

Temperatura de transición del vidrio Temperatura a la cual un líquido subenfriado se convierte en vidrio.

Unión cerámica Aglutinamiento de materiales cerámicos, al permitir que un producto vítreo se forme a altas temperaturas de horneado.

Unión por reacción Técnica de procesamiento de cerámicos mediante la cual se prepara una pieza con un material mismo, que posteriormente es convertido en un material cerámico al reaccionar con un gas.

Vidrio templado Vidrio preesforzado durante su enfriamiento para mejorar su resistencia.

Vitrificación Formación de vidrio.

PROBLEMAS

14-1 Calcule el parámetro de red, factor de empaquetamiento y densidad que se espera para el $BaTiO_3$ [figura 14-1(a)] utilizando los datos de los apéndices.

14-2 Calcule el factor de empaquetamiento y la densidad esperada para el $MgAl_2O_4$ [figura 14-1 (c)], si el parámetro de red es de 8.08 A.

14-3 El cuarzo (SiO_2) tiene una estructura cristalina hexagonal, con parámetros de red de $a_0 = 0.4913$ nm y $c_0 = 0.5405$ nm y con densidad de 2.65 g/cm^3. Determine

(a) el número de grupos SiO_2 en el cuarzo y

(b) el factor de empaquetamiento de la celda unitaria de cuarzo.

14-4 El carburo de tungsteno (WC) tiene una estructura hexagonal, con parámetros de red de $a_0 = 0.291$ nm y $c_0 = 0.284$ nm. Si la densidad del WC es de 15.77 g/cm^3, determine el número de átomos de tungsteno y de carbono por celda.

14-5 Determine si los siguientes productos son ortosilicatos, pirosilicatos, metasilicatos o tipos de cerámicos laminares.

(a) $FeO \cdot SiO_2$
(b) $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
(c) $Li_2O \cdot Al_2O_3 \; 4SiO_2$
(d) $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
(e) $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$
(f) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

14-6 La densidad de la forsterita ortorrómbica (Mg_2SiO_4) es de 3.21 g/cm^3 y los parámetros de red son $a_0 = 0.476$ nm, $b_0 = 1.020$ nm y $c_0 = 0.599$ nm. Calcule el número de iones de Mg^{2+} y el número de grupos iónicos de SiO_4^{4-} de cada celda unitaria.

14-7 Suponga que el 10% de los iones Al^{3+} en la montmorilonita son remplazados por iones Mg^{2+}. ¿Cuántos gramos de iones Na^+ por kg de arcilla serán atraídos hacia ésta?

14-8 Demuestre que el Mg_2SiO_4 y el Fe_2SiO_4 se espera que exhiban una solubilidad sólida total.

14-9 Una composición típica para el FeO (wustita) es 52% atomio O. Calcule el número de iones Fe^{3+} y el número de vacancias por cm^3 que se esperan de esta composición. El FeO tiene la estructura cristalina del cloruro de sodio.

14-10 Cada vacancia en el FeO proporciona un portador de carga que contribuirá a la conductividad eléctrica en un cerámico. Si la relación entre los iones Fe^{3+} y los iones Fe^{2+} es de 1 a 25, calcule el número de portadores de carga por cm^3. Ésta es una manera de producir un material cerámico semiconductor.

14-11 Utilizando el diagrama de fases $MgO \cdot Al_2O_3$ determine el porcentaje en peso de Al_2O_3, si el espinel tuviera una composición estequiométrica.

(a) ¿Está el espinel no estequiométrico del lado rico en MgO del diagrama de fases? De ser así, ¿qué tipo de imperfecciones de red pudieran estar presentes?

(b) ¿Está el espinel no estequiométrico del lado Al_2O_3 del diagrama de fases? De ser así, ¿qué tipo de imperfecciones de red pudieran estar presentes?

14-12 La gravedad específica del Al_2O_3 es 3.96 g/cm^3. Se produce un componente cerámico sinterizando polvos de alúmina. Cuando está seco pesa 80 g; pesa 92 g después de haber estado sumergido en agua, y 58 g suspendido en agua. Calcule la porosidad aparente, la porosidad real y los poros cerrados.

14-13 El carburo de silicio (SiC) tiene una gravedad específica de 3.1 g/cm^3. Se produce una pieza sinterizada de SiC que ocupa un volumen de 500 cm^3 y que pesa 1200 g. Después de sumergirla de agua, la pieza pesa 1250 g. Calcule la densidad en masa, la porosidad real y la fracción volumétrica de la porosidad total que está formada por poros cerrados.

14-14 Calcule la relación O:Si cuando se agrega 20% en peso de Na_2O al SiO_2. Explique si este material proporcionará buenas tendencias de formación de vidrio. ¿Por encima de qué temperatura deberá calentarse el producto cerámico para que sea completamente líquido?

14-15 ¿Cuántos gramos de BaO pueden agregarse a 1 kg de SiO_2 antes de que la relación O:Si exceda de 2.5 y las tendencias de formación de vidrio se empobrezcan? Compare lo anterior con el resultado de agregar Li_2O al SiO_2.

14-16 Calcule la relación O:Si cuando se agrega 30% en peso de Y_2O_3 al SiO_2. ¿Proporcionará este material buenas tendencias de formación de vidrio?

14-17 Se puede introducir plomo en un vidrio ya sea como PbO (donde Pb tiene una valencia de +2) o como PbO_2 (donde Pb tiene una valencia de +4). Haga un esquema (similar al de la figura 14-17) mostrando el efecto de cada uno de estos óxidos sobre la red de silicato. ¿Cuál óxido es un modificador y cuál es un intermedio?

14-18 Se elabora un vidrio compuesto de 65% mol de SiO_2, 20% mol de CaO y 15% mol de Na_2O. Calcule la relación O:Si y determine si el material tiene buena tenden-

cia de formación de vidrio. Utilizando la figura 14-31 estime la temperatura de liquidus del material.

14-19 El Si_3N_4 prensado en caliente tiene una resistencia a la tensión de 550 MPa. Están presentes defectos debido a la porosidad que ha quedado en el componente; el radio de curvatura de estos defectos es de 0.005 cm. La pieza debe ser capaz de resistir un esfuerzo aplicado de 200 MPa. ¿Cuál es la longitud máxima de defectos que puede ser aceptada?

14-20 Un cerámico de sialón típicamente tiene una resistencia a la flexión de 120,000 psi. En un ensayo de flexión de tres puntos (capítulo 6), una barra de sialón de 0.5 plg de espesor y 1.0 plg de ancho es soportada entre dos puntos separados 9 plg. Se sabe que la pieza contiene defectos de 0.001 plg de largo, con un radio en sus extremos de 50 nm. Durante el ensayo, ¿a qué cantidad de carga espera que falle la barra?

14-21 Una pieza grande de cerámica producida a partir de ZrO_2 parcialmente estabilizado tiene una tenacidad a la fractura de 10,000 psi$\sqrt{\text{plg}}$, y un esfuerzo esperado de cedencia de 65,000 psi. Si el componente debe resistir un esfuerzo igual a la mitad de su límite de cedencia, determine el tamaño máximo de los defectos que pudieran estar presentes en la estructura. Suponga que $f = 1$.

14-22 Un componente de alúmina, de sección transversal cuadrada tiene una tenacidad a la fractura de 5000 psi$\sqrt{\text{plg}}$ y debe someterse a una fuerza de tensión de 20,000 lb. Ensayos no destructivos han demostrado que no existen defectos mayores de 0.01 plg de longitud. Determine el tamaño mínimo del componente. Suponga que $f = 1.1$.

14-23 Se desea que un componente ZrO_2 de mayor tenacidad por transformación, de 2 cm de espesor y de 3 cm de ancho, soporte una fuerza de 20,000 N. El componente está colocado sobre bloques a 10 cm de distancia entre sí. La tenacidad a la fractura del cerámico es de 9 MPa$\sqrt{\text{m}}$, y se sabe que en su superficie hay defectos presentes de 0.05 cm de largo. El componente ¿puede soportar esta carga sin fallar? Suponga que $f = 1$.

14-24 Un conjunto de componentes cerámicos se sujetan a pruebas de flexión y se mide el esfuerzo requerido para fallar; los resultados son como sigue: 8050, 7900, 7000, 7600, 8200, 7300, 7750 y 7500 psi. Calcule el módulo Weibull para el material. Analice si el material resulta una buena elección, si se desea diseñar un componente razonablemente confiable.

14-25 Un conjunto de componentes cerámicos se prueban y los esfuerzos requeridos para la falla se miden; los resultados son como sigue: 152, 260, 500, 1150, 700, 640, 370, 1020 y 1590 MPa. Calcule el módulo Weibull para el material. Analice si este material sería una buena elección para diseñar un componente razonablemente confiable.

14-26 Los moldes cerámicos utilizados en la producción de piezas de fundición contienen alcohol, el cual se quema antes del colado. Como resultado, se produce una red de microgrietas que permiten a los gases escapar a través del molde cuando el metal líquido es vaciado. ¿Qué efectos pudieran tener las microgrietas sobre las propiedades del molde?

14-27 Un esfuerzo cortante de 20 MPa se utilizará para deformar, con una velocidad superficial de 1 cm/s, la superficie de una placa de vidrio sódico-cálcico de 1 cm de espesor. La velocidad en la superficie opuesta va a ser cero. ¿Qué viscosidad se requiere, suponiendo en el vidrio un gradiente lineal de velocidad? ¿A qué temperatura deberá calentarse el vidrio para esto?

14-28 Calcule y compare las energías de activación para el flujo viscoso del sílice fundido y del vidrio sódico-cálcico. Explique la forma en que esto influye sobre el procesamiento del vidrio.

14-29 Se aplica un esfuerzo de 25 MPa a una varilla de vidrio de borosilicato de 15 cm de largo, a una temperatura constante. Si la varilla no debe alargarse más de 0 1 cm en un año, ¿cuál sería la temperatura máxima que pueda utilizarse? La viscosidad del vidrio es de 10^8 poise a 1042 K y de 10^4 poise a 1471 K.

14-30 A 10,000 psi, la rapidez de termofluencia ($d\varepsilon/dt$) de un cerámico de nitruro de silicio es de 2.5×10^{-3} plg/plg/h a 1400°C; a 1250°C, la rapidez de termofluencia es de 9×10^{-6} plg/plg/h. Estime, con base en estos datos, la energía de activación para flujo viscoso.

14-31 De la figura 14-27, determine la relación entre la rapidez de termofluencia y el tamaño de grano para el MgO. Explique por qué el tamaño de grano tiene influencia sobre la rapidez de termofluencia. Si se estuviera diseñando un refractario MgO con óptima resistencia a la termofluencia, ¿se debe utilizar un tamaño de grano grande o pequeño?

14-32 Se combinan 6 mol de SiO_2 con 1 mol de Na_2O y un 1 mol de CaO. Determine la temperatura liquidus del cerámico.

14-33 Un ladrillo refractario de arcilla SiO_2-Al_2O_3 puede funcionar satisfactoriamente a 1700°C, si no más del 20% de líquido llega a rodear la mulita presente en la microestructura. ¿Cuál es el porcentaje mínimo de alúmina que debe haber en el refractario?

14-34 ¿Cuánta arcilla de caolinita debe agregarse a 100 g de cuarzo para producir un ladrillo refractario SiO_2-30% Al_2O_3 después del horneado?

14-35 Se combinan 60 kg de $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ con 120 kg de $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ para producir un cuerpo arcilloso. El cerámico es secado y horneado a 1600°C. Determine el peso y la composición del cuerpo después del horneado.

 Problemas de diseño

14-36 Utilizando los datos de la tabla 14-4, diseñe un componente cerámico con defectos que sean demasiado pequeñas para propagarse por sí mismos, pero que logren impedir que otras grietas importantes se propaguen con facilidad. Durante su uso, el componente cerámico estará sometido a carga de 10,000 lb, de manera similar a una prueba de flexión de tres puntos, con los apoyos a 6 plg de distancia entre sí. Para que quepa en el resto del ensamble, el componente debe tener un ancho de 1.2 plg.

14-37 Diseñe un vidrio de sílice sódico-cálcico que pueda ser fundido a 1300°C y que tenga una relación O:Si de menos de 2.3, para asegurar buenas tendencias de formación de vidrio. Para conseguir una viscosidad adecuada, la temperatura de fusión deberá ser por lo menos de 100°C superior a la temperatura de liquidus.

14-38 Diseñe una estructura cerámica que no falle bajo una carga a la tensión de 25,000 N, suponiendo que en su proceso sólo se puede conseguir que las grietas son más pequeñas de 0.7 mm.

14-39 Diseñe una varilla de vidrio de 5 cm de largo que al aplicársele una carga de 10,000 N a 1000°C, después de un año no llegue a tener más de 5.002 cm de largo.

14-40 Se desea producir un impulsor complejo de nitruro de silicio; la resistencia del componente es de poca importancia, pero su precisión dimensional debe ser muy buena; diseñe un método para la producción de este componente.

CAPÍTULO 15

Polímeros



15-1 Introducción

Los polímeros, que abarcan materiales tan diversos como los plásticos, el hule o caucho y los adhesivos, son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g/mol. La *polimerización* es el proceso mediante el cual moléculas más pequeñas se unen para crear estas moléculas gigantes. Los polímeros se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, incluyendo juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, llantas de automóvil, espumas y empaques. Los polímeros son a menudo utilizados como fibra y como matriz en compuestos.

Los polímeros *comerciales* o estándar son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para uso a temperaturas altas. Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente conformables en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico a engranes metálicos y tinas de baño. Los polímeros *ingenieriles* están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a temperaturas elevadas. Estos últimos se producen en cantidades relativamente pequeñas y son costosos. Algunos de los polímeros ingenieriles pueden funcionar a temperaturas tan altas como 350°C; otros, usualmente en forma de fibra, tienen resistencias superiores a las del acero.

Los polímeros también tienen muchas propiedades físicas útiles. Algunos, como el plexiglas y la lucita, son transparentes y pueden remplazar a los vidrios cerámicos. Aunque la mayor parte de los polímeros son aislantes eléctricos, los polímeros especiales (como los acetales) y los compuestos basados en polímero, poseen una conductividad eléctrica útil. El teflón tiene un bajo coeficiente de fricción y sirve de recubrimiento para utensilios de cocina antiadherentes. Los polímeros también son resistentes a la corrosión y al ataque químico. Muchas de estas propiedades serán analizadas en capítulos posteriores.

15-2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de varias formas: primero, según la manera en que las moléculas son sintetizadas; segundo, en función de su estructura molecular y tercero, por su familia química. Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico. La tabla 15-1 compara las tres clases principales de polímeros.

TABLA 15-1 Comparación de las tres clases de polímeros

Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles	
Termoestable	Red rígida tridimensional	Con enlaces cruzados
Elastómero	Cadenas lineales con enlaces cruzados	Con enlaces cruzados

Los **polímeros termoplásticos** se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o *monómeros* y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad.

Los **polímeros termoestables** están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los **elastómeros**, incluyendo el caucho, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente.

La polimerización de estos tres tipos de polímeros normalmente se inicia con la producción de largas cadenas, en las cuales los átomos se unen fuertemente con enlaces covalentes. El número y la resistencia de los enlaces cruzados le da a cada tipo sus propiedades especiales. Sin embargo, se debe hacer notar que las diferencias entre estos tres tipos a menudo es muy sutil. Por ejemplo, existe toda una continuidad de variaciones entre la estructura simple del polietileno (un termoplástico) y la estructura más compleja de los epóxicos (un termoestable).

Estructuras representativas Todos los polímeros tienen una estructura tridimensional compleja, que es difícil de describir gráficamente. La figura 15-1 muestra tres formas con las cuales podemos representar un segmento de polietileno, el más sencillo de los polímeros

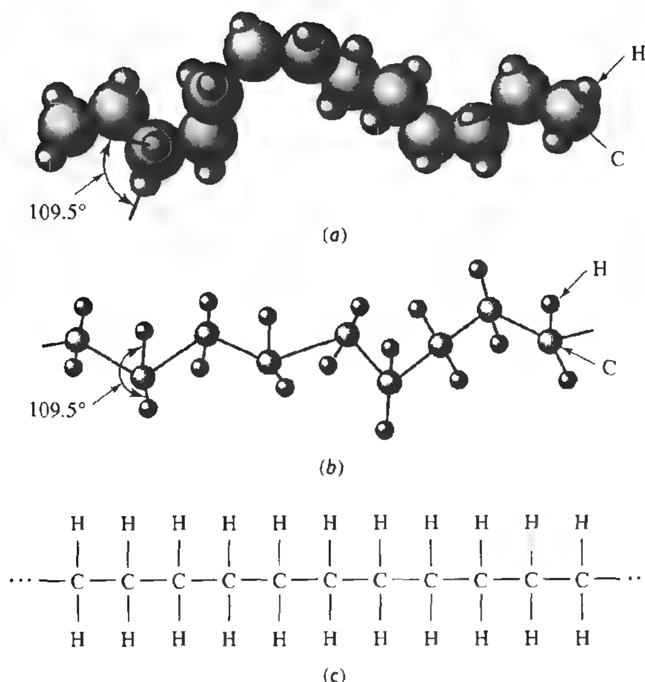


FIGURA 15-1 Tres formas de representar la estructura del polietileno: (a) modelo sólido tridimensional; (b) modelo "espacial" tridimensional; (c) modelo bidimensional simple.

termoplásticos. La cadena de polímero está formada por una cadena principal de átomos de carbono; dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada átomo de carbono en la cadena. Ésta gira y se retuerce en el espacio. El modelo bidimensional simple de la figura 15-1(c) incluye los elementos esenciales de la estructura del polímero y se utilizará para describir los diversos polímeros. Las líneas sencillas (——) entre los átomos de carbono y entre los átomos de carbono e hidrógeno representan un enlace covalente simple. Dos líneas paralelas (==) representan un enlace covalente doble entre átomos.

Varios polímeros tienen estructuras en anillo, como el anillo de benceno que se encuentra en las moléculas de estireno y las fenólicas (figura 15-2). Estos anillos *aromáticos* contienen

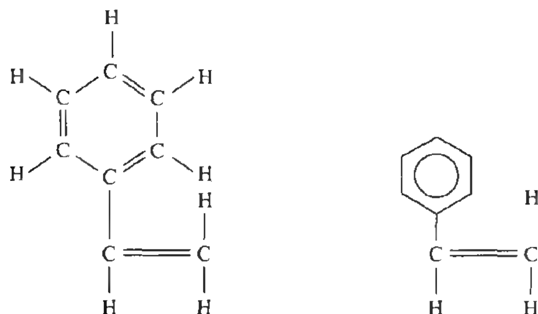


FIGURA 15-2 Dos formas de representar el anillo de benceno. En este caso, el anillo de benceno está unido a un par de átomos de carbono, produciendo estireno.

seis átomos de carbono unidos con enlaces alternos simples y dobles. En vez de mostrar todos los átomos de un anillo de benceno, utilizamos un hexágono que contiene un círculo para ilustrar esta estructura en anillo.

EJEMPLO 15-1 **Diseño y selección de materiales para componentes poliméricos**

Diseñe el tipo de polímero que se puede seleccionar para las siguientes aplicaciones: guantes de cirujano, recipiente para bebidas, y poleas.

SOLUCIÓN

El guante debe ser capaz de estirarse mucho a fin de deslizarse sobre la mano del cirujano y, al mismo tiempo, seguir íntimamente el contorno de la mano para tener una máxima sensación de tacto durante la cirugía. Un material con grandes deformaciones elásticas, particularmente ante un esfuerzo relativamente pequeño, puede resultar apropiado; este requisito describe a un elastómero.

El recipiente para bebidas debe producirce fácilmente y ser de bajo costo. Debe tener algo de ductilidad y tenacidad de manera que no se rompa accidentalmente, dejando escapar el contenido. Un termoplástico tiene la formabilidad y ductilidad necesaria para esta aplicación.

La polea puede estar sujeta a esfuerzo y desgaste al pasar una banda por encima de ella. Para evitar el desgaste es necesario un material relativamente resistente, rígido y duro, por lo que un polímero termoestable puede ser muy apropiado.

15-3 Formación de cadenas por el mecanismo de adición

La formación del polímero más común, el polietileno (PE) a partir de moléculas de etileno, es un ejemplo de **polimerización por adición** (o crecimiento de cadenas). El etileno es un gas, de fórmula C_2H_4. Los dos átomos de carbono están unidos por un enlace covalente doble. Cada uno de estos átomos comparte dos de sus electrones con el otro, y dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada uno de los átomos de carbono (figura 15-3). La molécula de etileno es un **monómero**.

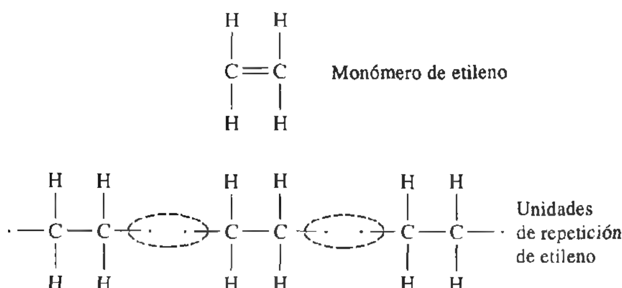


FIGURA 15-3 Reacción de adición para la producción de polietileno a partir de moléculas de etileno. El enlace doble no saturado del monómero se divide para producir sitios activos, que entonces atraen a unidades de repetición adicionales hacia cada uno de los extremos, para producir una cadena.

En presencia de una combinación apropiada de calor, presión y catalizadores, rompe el enlace doble entre los átomos de carbono y éste se remplaza por un enlace covalente único. Los extremos del monómero ahora son *radicales libres*; cada átomo de carbono tiene un electrón sin pareja, que puede compartir con otros radicales libres. Esta molécula reactiva es el bloque constructivo básico del polímero, se conoce a veces como *mero* o, dicho con mayor propiedad, como **unidad de repetición**.

Enlaces no saturados La polimerización por adición ocurre porque el monómero original tiene un enlace covalente doble entre átomos de carbono. El enlace doble es un enlace no saturado. Después de cambiar a un enlace simple, los átomos de carbono siguen unidos, pero se convierten en activos; se pueden agregar otras unidades de repetición para producir la cadena polimérica.

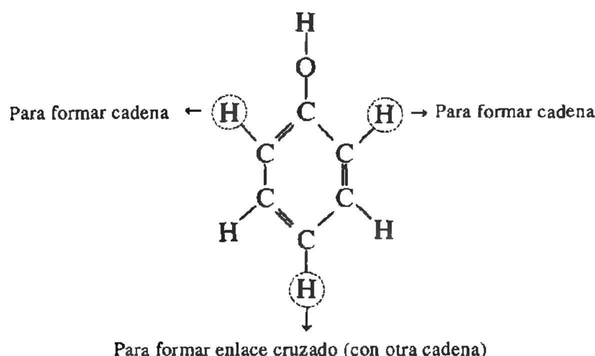
Funcionalidad La **funcionalidad** es el número de sitios en los cuales pueden unirse dos moléculas a la unidad de repetición del polímero. En el etileno hay dos sitios en cada átomo de carbono en los cuales las moléculas pueden fijarse, por lo que el etileno es bifuncional y solamente se formarán cadenas. Si hay tres o más sitios donde las moléculas pueden fijarse, se forma una red tridimensional.

EJEMPLO 15-2

Las moléculas de fenol tienen la estructura que se muestra abajo. Las moléculas de fenol pueden unirse entre sí cuando se elimina un átomo de hidrógeno del anillo y éste participa en la reacción de condensación. ¿Cuál es la funcionalidad del fenol? ¿Se producirá una estructura en cadena o de red?

SOLUCIÓN

Hay átomos de hidrógeno disponibles desde cualquiera de las cinco esquinas que sólo tienen átomos de este elemento. El átomo de hidrógeno del grupo OH está enlazado firmemente al anillo. Los tres átomos de hidrógeno señalados con un círculo en la figura siguiente son los más reactivos y los sitios preferidos para la reacción de condensación. Por lo tanto, la funcionalidad eficaz es tres. Dos de los sitios reactivos se utilizarán para producir una cadena; el tercero permitirá la formación del enlace cruzado y la generación de una red, es decir un polímero termoestable.



Iniciación de la polimerización por adición Para empezar la adición, es decir el proceso de polimerización por crecimiento de las cadenas, se añade un iniciador al monómero (figura 15-4). El iniciador forma radicales libres con un sitio reactivo, que atrae a uno de los átomos de carbono de un monómero de etileno. Cuando ocurre esta reacción, el sitio reactivo se transfiere al otro átomo de carbono del monómero y se empieza a formar una cadena. Una segunda unidad de repetición de etileno se puede fijar en este nuevo sitio, alargándose la cadena. Este proceso continuará hasta que quede formada una larga cadena de polietileno, es decir un polímero por adición.

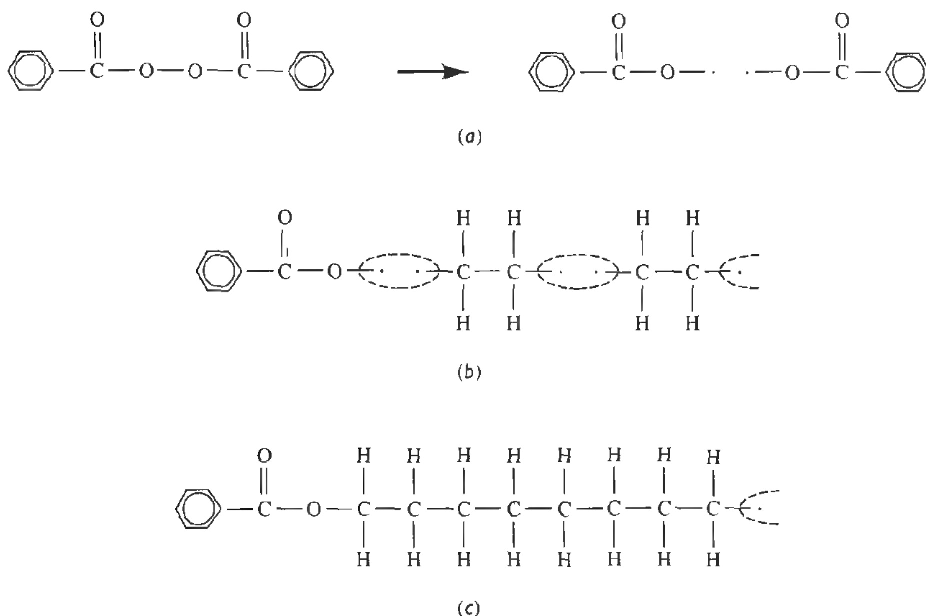


FIGURA 15-4 La iniciación de una cadena de polietileno por crecimiento de cadena involucra (a) la producción de radicales libres a partir de iniciadores, como el peróxido de benzoílo, (b) por fijación de una unidad de repetición de polietileno a uno de los radicales del iniciador y (c) por fijación de unidades de repetición adicionales para la propagación de la cadena.

Dado que los iniciadores, que frecuentemente son peróxidos, reaccionan entre sí además de reaccionar con el monómero y sus vidas son relativamente cortas; un iniciador común es el peróxido de benzoílo (figura 15-4).

Crecimiento de la cadena por adición Una vez iniciada la cadena se unen a gran velocidad unidades de repetición a cada cadena, quizás a varios miles de adiciones por segundo (figura 15-5). Cuando la polimerización está casi terminada, los pocos monómeros restantes deben recorrer grandes distancias antes de alcanzar un sitio activo en el extremo de alguna cadena y, en consecuencia, la velocidad de crecimiento disminuye.

Terminación de la polimerización por adición Las cadenas pueden terminarse mediante dos mecanismos (figura 15-6). Primero, los extremos de las dos cadenas en crecimiento pueden unirse. Este proceso, conocido como *combinación* genera una sola cadena larga a partir

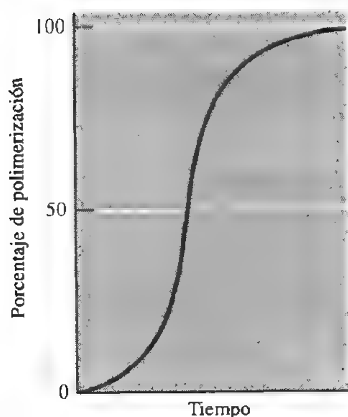


FIGURA 15-5 Inicialmente la razón de crecimiento de las cadenas y la razón general de polimerización son lentas, pero después continúan a alta velocidad. Cuando la polimerización está casi terminada, la velocidad de nuevo se reduce.

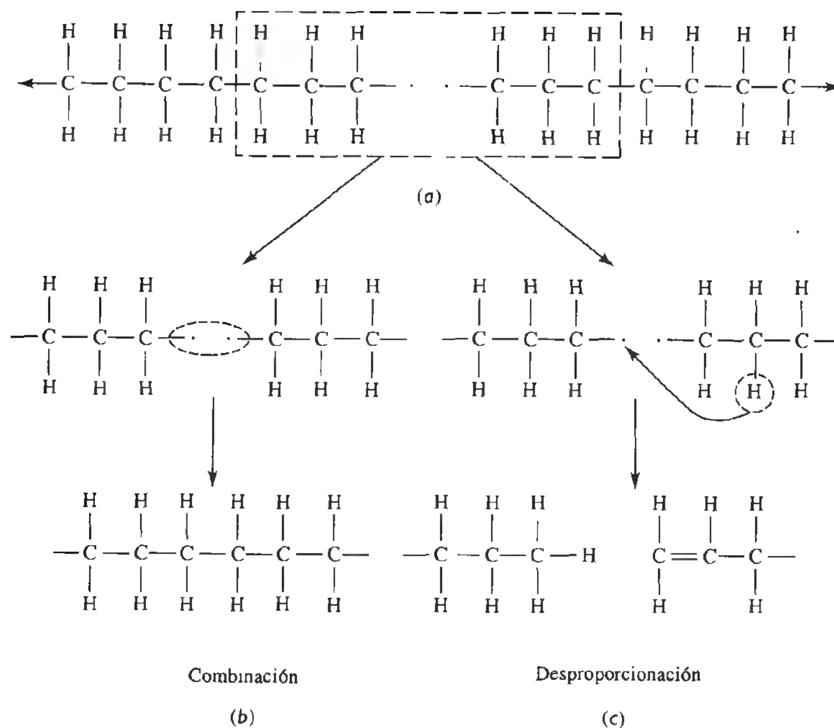


FIGURA 15-6 Terminación del crecimiento de cadenas de polietileno: (a) los extremos activos de dos cadenas se acercan, (b) las dos cadenas se combinan convirtiéndose en una cadena larga y (c) la redisposición de un átomo de hidrógeno y creación de un enlace covalente doble por desproporcionación causa la terminación de dos cadenas más cortas.

de dos más cortas. Segundo, el extremo activo de una cadena puede quitar un átomo de hidrógeno de otra mediante un proceso conocido como *desproporcionación*; esta reacción formará dos cadenas, en vez de combinarlas en una más larga.

Estructura tetraédrica del carbono La estructura de las cadenas poliméricas por adición se basa en la naturaleza del enlace covalente del carbono. Éste, como el silicio, tiene valencia cuatro. El átomo de carbono comparte sus electrones de valencia con cuatro átomos circundantes, produciendo una estructura tetraédrica [figura 15-7(a)]. En el diamante, todos los átomos en el tetraedro son de carbono produciéndose la estructura cúbica de diamante.

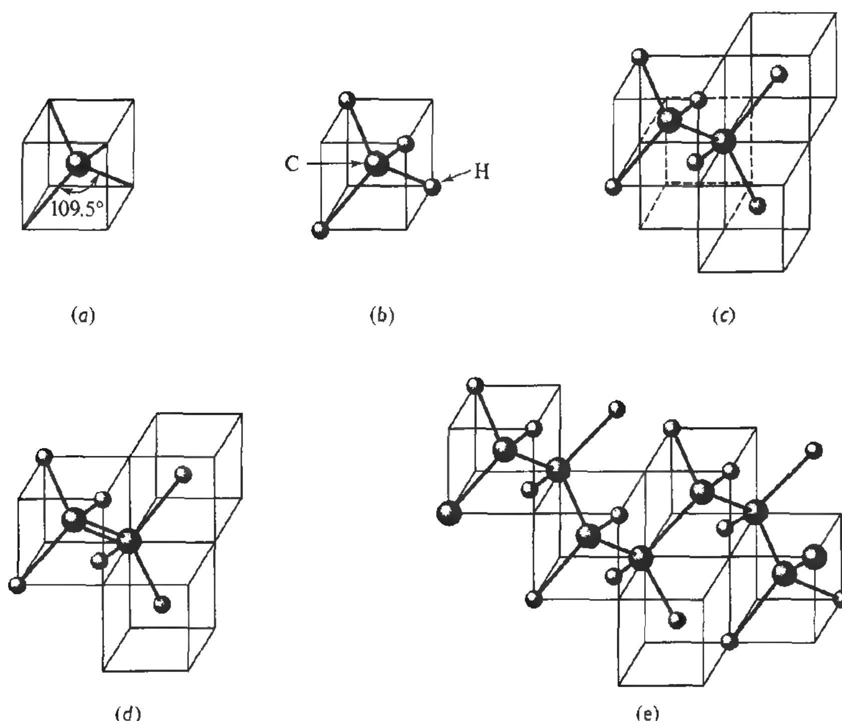


FIGURA 15-7 La estructura tetraédrica del carbono puede combinarse en una gran diversidad de formas para producir cristales sólidos, moléculas de gas no polimerizables y polímeros: (a) tetraedro de carbono; (b) metano con enlaces saturados; (c) etano, con enlaces saturados; (d) etileno con un enlace no saturado; y (e) polietileno.

Sin embargo, en las moléculas orgánicas algunas de las posiciones dentro del tetraedro están ocupadas por hidrógeno, cloro, flúor o incluso por grupos de átomos. Dado que el átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón que compartir, el tetraedro no puede extenderse más. La estructura en la figura 15-7(b) muestra una molécula orgánica (metano) que no puede sufrir un proceso de polimerización simple por adición, porque la totalidad de sus cuatro enlaces está cubierta por átomos de hidrógeno. El átomo inicial de carbono podría unirse mediante un enlace covalente a un segundo átomo de carbono, y con todos los demás enlaces de hidrógeno, como en el etano [figura 15-7(c)]. Pero el enlace entre átomos de carbono está saturado y, de nuevo, no puede ocurrir polimerización.

Sin embargo, en el caso del etileno, los átomos de carbono están unidos mediante un enlace doble no saturado; los otros sitios están ocupados por átomos de hidrógeno [figura 15-7(d)]. Durante la polimerización, el doble enlace se rompe y cada átomo de carbono se puede fijar a otra unidad de repetición de etileno, formando finalmente el polietileno [figura 15-7(e)].

Forma de la cadena Las cadenas de polímeros pueden torcerse y girar debido a la naturaleza tetraédrica del enlace covalente. La figura 15-8 ilustra dos geometrías posibles mediante las cuales una cadena puede crecer. El tercer átomo de la figura 15-8(a) puede colocarse en cualquier posición dentro del círculo manteniendo aún la direccionalidad del enlace covalente. Se puede producir una cadena recta como en la figura 15-8(b), aunque lo más probable es que quede muy retorcida, como en la figura 15-8(c).

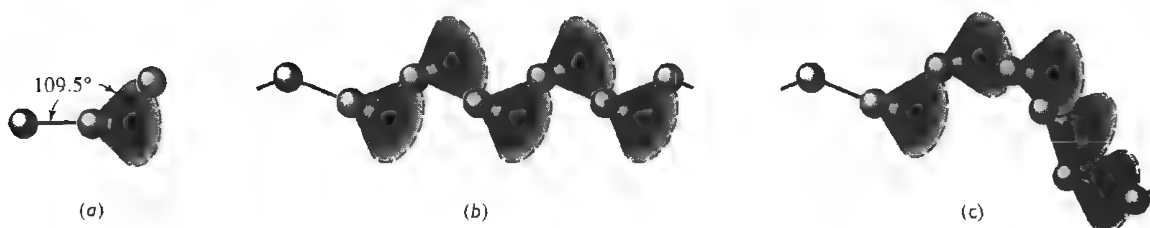


FIGURA 15-8 La relación angular entre enlaces en la cadena de carbono se puede satisfacer al colocar el tercer átomo de carbono en cualquier sitio dentro del círculo (a). Dependiendo de cómo se coloquen los átomos, la cadena puede ser recta (b) o muy retorcida (c).

Las cadenas se tuercen y giran en respuesta a factores externos como la temperatura o la ubicación de la siguiente unidad de repetición al agregarse a la cadena. Finalmente, las cadenas quedan entrelazadas unas con otras creciendo todas simultáneamente. La apariencia de las cadenas de polímeros es semejante a la de una cubeta llena de lombrices o al de un plato de espagueti. El entrelazamiento de las cadenas de polímeros es un mecanismo importante que le da resistencia al material. Lo mismo que pasa al tomar un puñado de lombrices de una cubeta: toda la masa tiende a conservarse junta debido a este entrelazamiento, aun cuando se esté en contacto con sólo unas cuantas lombrices. El entrelazamiento de largas cadenas, junto con los enlaces Van der Waals entre cadenas, también proporcionan resistencia al polímero lineal.

EJEMPLO 15-3

Calcule la cantidad de iniciador de peróxido de benzoílo requerida para producir 1 kg de polietileno, de un peso molecular de 200,000 g/mol. Suponga que sólo el 20% del iniciador es realmente eficaz y que toda la terminación ocurre debido al mecanismo de combinación.

SOLUCIÓN

Para una eficiencia del 100%, se necesita una molécula de peróxido de benzoílo por cada cadena de polietileno (uno de los radicales libres inicia una cadena, y el otro radical libre una segun-

da; después ambas cadenas se combinan en una mayor). Como el peso molecular del etileno = (2 C)(12) + (4 H) (1) = 28 g/mol

$$\frac{200{,}000 \text{ g/mol}}{28 \text{ g/mol}} = 7143 \text{ moléculas de etileno por cadena}$$

$$\frac{(1000 \text{ g de polietileno})(6.02 \times 10^{23})}{28 \text{ g/mol}} = 215 \times 10^{23} \text{ monómeros}$$

El mecanismo de combinación requiere que el número de moléculas de peróxido de benzoílo sea

$$\frac{215 \times 10^{23} \text{ moléculas de etileno}}{7143 \text{ etilenos/cadena}} = 0.03 \times 10^{23}$$

El peso molecular del peróxido de benzoílo es (14 C)(12) + (10 H)(1) + (4 O)(16) = 242 g/mol. Por lo que la cantidad de iniciador que se requiere para formar los extremos de las cadenas es

$$\frac{(0.03 \times 10^{23})(242 \text{ g/mol})}{6.02 \times 10^{23}} = 1.206 \text{ g}$$

Sin embargo, sólo el 20% del iniciador es realmente eficaz; el resto se recombina o se combina con otras moléculas y no causa iniciación de una cadena. Por lo tanto, se necesita cinco veces esta cantidad, es decir, 6.03 g de peróxido de benzoílo por cada kilogramo de polietileno.

15-4 Formación de cadenas por el mecanismo de condensación

Los polímeros lineales también se forman mediante **reacciones de condensación** o polimerización de *crecimiento por pasos*, produciendo estructuras y propiedades similares a las de los polímeros lineales por adición. Sin embargo, el mecanismo de la polimerización por pasos requiere que por lo menos dos monómeros distintos participen en la reacción. La polimerización del dimetiltereftalato y del etilenglicol para la producción del poliéster es un ejemplo importante (figura 15-9).

Durante la polimerización, un átomo de hidrógeno en el extremo de un monómero de etilenglicol se combina con un grupo OCH_3 del dimetiltereftalato. Se genera un subproducto: el alcohol metílico, y los dos monómeros se combinan para producir una molécula más grande. Cada uno de los monómeros de este ejemplo es bifuncional, y puede continuar la polimerización por pasos mediante la misma reacción. Finalmente se produce una cadena larga de polímero, es decir un poliéster. La unidad de repetición de este poliéster está formada por dos monómeros originales: un etilenglicol y un dimetiltereftalato.

La longitud de la cadena del polímero depende de la facilidad con la cual se puedan difundir los monómeros hacia los extremos e intervenir en la reacción de condensación. El crecimiento de la cadena termina cuando ya no llegan más monómeros al extremo de las cadenas para continuar la reacción.

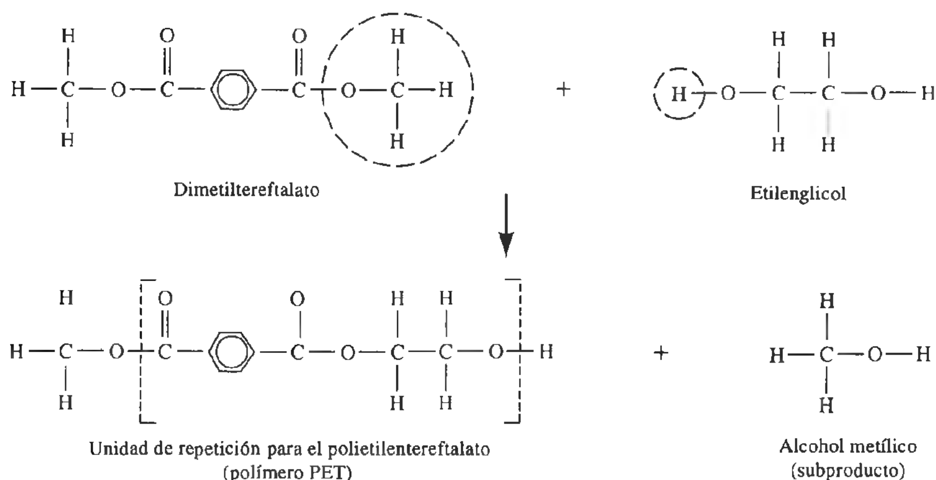


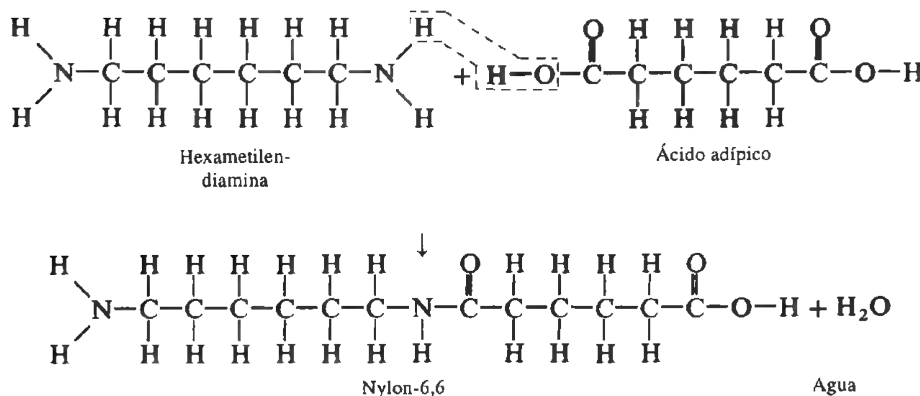
FIGURA 15-9 Reacción de condensación para el polietilentereftalato (PET), un poliéster común. El grupo OCH3 y un átomo de hidrógeno se extraen de los monómeros, permitiendo que estos se unan, produciendo alcohol metílico como subproducto.

EJEMPLO 15-4

El nylon-6,6, un polímero lineal, se produce combinando 1000 gramos de hexametilendiamina con ácido adípico. Entonces, una reacción de condensación produce el polímero. Muestre cómo ocurre esta reacción y determine cuál es el subproducto que se forma. ¿Cuántos gramos de ácido adípico se requieren y cuánto nylon-6,6 se produce, suponiendo una eficiencia del 100%?

SOLUCIÓN

La estructura molecular de los monómeros se ilustra a continuación. La cadena de nylon lineal se produce cuando un átomo de hidrógeno del monómero de hexametilendiamina se combina con un grupo OH del ácido adípico, para formar una molécula de agua.



Observe que la reacción puede continuar en ambos extremos de la nueva molécula; en consecuencia, se pueden formar cadenas largas. Este polímero se llama nylon-6,6 porque ambos monómeros contienen seis átomos de carbono.

Se puede determinar que los pesos moleculares de la hexametilendiamina es 116 g/mol, del ácido adípico es 146 g/mol y del agua 18 g/mol. El número de moles de agregados hexametilendiamina es igual al número de moles del ácido adípico, como se calcula a continuación:

$$\frac{1000 \text{ g}}{116 \text{ g/mol}} = 8.621 \text{ moles} = \frac{x \text{ g}}{146 \text{ g/mol}}$$

$x = 1259$ g de ácido adípico necesarios

El número de moles de agua perdidos también es 8.621

$$y = (8.621 \text{ moles})(18 \text{ g/mol}) = 155.2 \text{ g de } H_2O$$

Pero cada vez que se adhiere o se fija otro monómero, se libera otra molécula de H_2O. Por lo que la cantidad total de nylon producido es 1000 g + 1259 g − 2(155.2 g) = 1948.6 g.

15-5 Grado de polimerización

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su **grado de polimerización**, el cual es el número de unidades de repetición dentro de la cadena. El grado de polimerización también se puede definir como

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\text{Peso molecular del polímero}}{\text{Peso molecular de la unidad de repetición}} \tag{15-1}$$

Si el polímero contiene un solo tipo de monómero, el peso molecular de la unidad de repetición es el mismo del monómero. Si el polímero contiene más de un tipo de monómeros, el peso molecular de la unidad de repetición será la suma de los pesos moleculares de los monómeros, menos el peso molecular de subproducto.

La longitud de la cadena en un polímero lineal varía considerablemente. Algunas pueden ser bastante cortas, debido a una terminación temprana; otras pueden resultar excepcionalmente largas. Existen dos formas para definir un peso molecular promedio.

El *peso molecular* promedio por peso de cadenas se obtiene dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando qué fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos. El peso molecular promedio por peso $\bar{M}_w$ es

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i, \tag{15-2}$$

donde M_i es el peso molecular medio de cada rango y f_i es la fracción del peso del polímero que tiene cadenas dentro de este rango.

El *peso molecular* promedio por números en cadenas $\bar{M}_n$ se basa en la fracción numérica, en vez de la fracción de peso, de las cadenas dentro de cada rango de tamaño. Este número siempre resulta más pequeño que el peso molecular promedio por peso

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i, \tag{15-3}$$

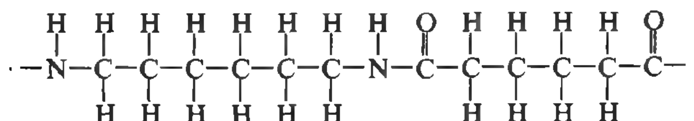
donde M_i de nuevo es el peso molecular medio de cada rango de tamaño, pero x_i es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango. Se pueden utilizar indistintamente $\bar{M}_w$ o $\bar{M}_n$ para calcular el grado de polimerización.

EJEMPLO 15-5

Calcule el grado de polimerización, si el nylon-6,6 tiene un peso molecular de 120,000 g/mol.

SOLUCIÓN

La reacción mediante la cual se produce el nylon-6,6 se describió en el ejemplo 15-4. La hexametilendiamina y el ácido adípico se combinan liberando una molécula de agua. Cuando se forma una cadena larga, hay en promedio una molécula de agua liberada por cada molécula de reacción. Los pesos moleculares son 116 g/mol para la hexametilendiamina, 146 g/mol para el ácido adípico y 18 g/mol para el agua. La unidad de repetición del nylon-6,6 es



El peso molecular de la unidad de repetición es la suma de los pesos moleculares de los dos monómeros, menos el peso molecular de las dos moléculas de agua liberadas:

$$M_{\text{unidad de repetición}} = 116 + 146 - 2(18) = 226 \text{ g/mol}$$

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{120{,}000}{226} = 531$$

El grado de polimerización se refiere al número total de unidades de repetición dentro de la cadena. Ésta contiene 531 moléculas de hexametilendiamina y 531 de ácido adípico.

EJEMPLO 15-6

Se tiene una muestra de polietileno que contiene 4000 cadenas con pesos moleculares entre 0 y 5000 g/mol, 8000 cadenas con pesos moleculares entre 5000 y 10,000 g/mol, 7000 cadenas con pesos moleculares entre 10,000 y 15,000 g/mol y 2000 cadenas con pesos moleculares entre 15,000 y 20,000 g/mol. Determine el peso molecular promedio por peso y el peso molecular promedio por número de cadenas.

SOLUCIÓN

Primero, se necesita determinar la fracción numérica x_i y la fracción de peso f para cada uno de los cuatro rangos. En el caso de x_i, simplemente se divide el número dentro de cada rango entre 21,000 que es el número total de cadenas. Para encontrar f_i, primero se multiplica el número de cadenas por el peso molecular medio de las cadenas dentro de cada rango, dando como resultado el "peso" de cada grupo; y a continuación se encuentra f_i dividiéndolo por el peso total de 192.5×10^6. Entonces se pueden utilizar las ecuaciones 15-2 y 15-3 para determinar los pesos moleculares.

Número de cadenas	M medio por cadena	x_i	x_iM_i	Peso	f_i	f_iM_i
4000	2500	0.191	477.5	10×10^6	0.0519	129.75
8000	7500	0.381	2857.5	60×10^6	0.3118	2338.50
7000	12,500	0.333	4162.5	87.5×10^6	0.4545	5681.25
2000	17,500	0.095	1662.5	35×10^6	0.1818	3181.50
$\Sigma = 21{,}000$		$\Sigma = 1.00$	$\Sigma = 9160$	$\Sigma = 192.5 \times 10^6$	$\Sigma = 1$	$\Sigma = 11{,}331$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 9160 \text{ g/mol}$$
$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i = 11{,}331 \text{ g/mol}$$

El peso molecular promedio por peso es mayor que el peso molecular promedio por números de cadenas.

15-6 Arreglo de las cadenas poliméricas en los termoplásticos

En los polímeros termoplásticos típicos, los enlaces en las cadenas son covalentes, pero las largas cadenas retorcidas están sujetas entre sí por enlaces secundarios débiles además de estar entrelazadas (figura 15-10). Cuando se aplica un esfuerzo al termoplástico, los enlaces débiles entre cadenas pueden superarse y las cadenas giran y se deslizan entre ellas mismas. La facilidad con que las cadenas se deslizan depende de la temperatura y de la estructura del polímero. Se pueden observar varias temperaturas críticas, las cuales se resumen en las figuras 15-11 y 15-12.

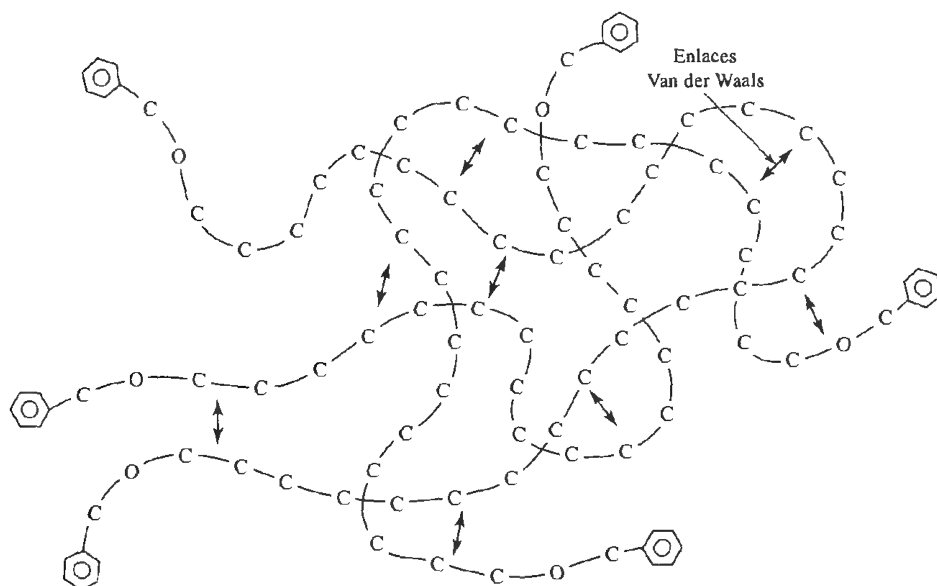


FIGURA 15-10 Las cadenas están unidas débilmente entre sí por enlaces Van der Waals y por entrelazamiento mecánico.

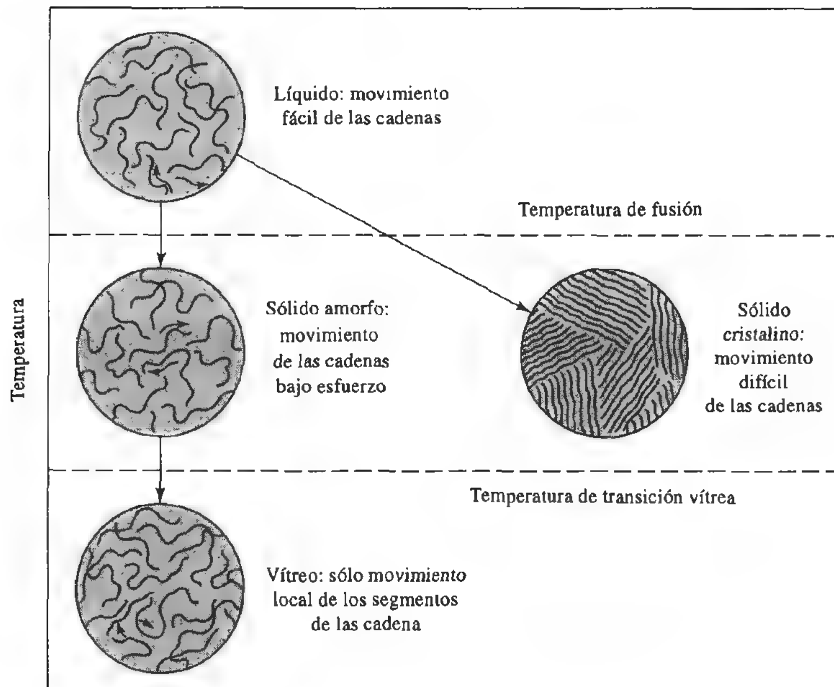


FIGURA 15-11 Efecto de la temperatura en la estructura y el comportamiento de los polímeros termoplásticos.

Temperatura de degradación A temperaturas muy altas, los enlaces covalentes entre los átomos de la cadena lineal pueden destruirse y el polímero puede quemarse o carbonizarse. Esta temperatura T_d es la **temperatura de degradación** (o de descomposición). La exposición al oxígeno, a las radiaciones ultravioleta y al ataque por bacterias también hace que un polímero se degrade, incluso a bajas temperaturas.

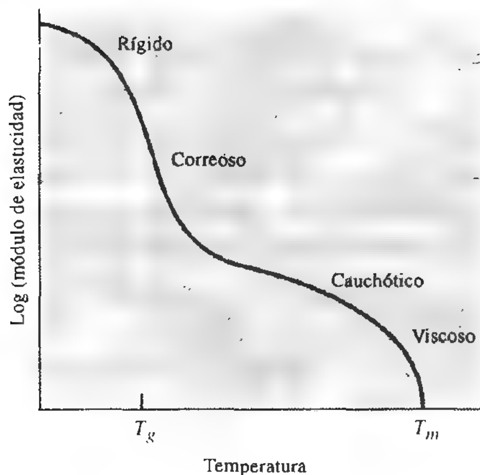


FIGURA 15-12 Efecto de la temperatura sobre el módulo de elasticidad para un polímero termoplástico amorfo.

Polímeros líquidos A la temperatura de fusión T_m, o por encima de ella, los enlaces entre las cadenas retorcidas y entrelazadas son débiles. Si se aplica una fuerza, las cadenas se deslizan una contra otra y el polímero fluye casi sin deformación elástica. La resistencia y el módulo de elasticidad son prácticamente cero y el polímero está listo para vaciarse y para muchos procesos de conformado. Los puntos de fusión de polímeros típicos aparecen en la tabla 15-2.

TABLA 15-2 Temperaturas de fusión y de transición vítrea para termoplásticos y elastómeros seleccionados

Polímero	T_m(°C)	T_g(°C)
Polímeros por adición		
Polietileno de baja densidad (LD)	115	−120
Polietileno de alta densidad (HD)	137	−120
Cloruro de polivinilo	175-212	87
Polipropileno	168-176	−16
Poliestireno	240	85-125
Poliacrilonitrilo	320	107
Politetrafluoroetileno (teflón)	327	
Policlorotrifluoroetileno	220	
Polimetilmetacrilato (acrílico)		90-105
ABS		88-125
Polímeros por condensación		
Acetal	181	−85
Nylon 6,6	265	50
Acetato de celulosa	230	
Policarbonato	230	145
Poliéster	255	75
Elastómeros		
Silicón		−123
Polibutadieno	120	−90
Policloropreno	80	−50
Ploliisopreno	30	−73

Polímeros cauchóticos o correosos Por debajo de la temperatura de fusión, las cadenas de polímeros siguen retorcidas y entrelazadas. Estos polímeros tienen una estructura amorfa. Justo por debajo de la temperatura de fusión, el polímero se comporta de manera *cauchótica*; cuando se le aplica un esfuerzo ocurre tanto deformación elástica como plástica. Al eliminar el esfuerzo, se recupera rápidamente la deformación elástica, pero el polímero ha quedado deformado permanentemente por el movimiento de las cadenas. Se pueden obtener grandes elongaciones permanentes, permitiendo la conformación del polímero en formas útiles por moldeado y extrusión.

A menores temperaturas, la unión entre cadenas es más fuerte, volviéndose el polímero más rígido y resistente y se observa un comportamiento correoso. Muchos de los polímeros comerciales, incluyendo el polietileno, tienen una resistencia útil bajo estas condiciones.

Polímeros vítreos Por debajo de la **temperatura de transición vítrea** T_g, el polímero lineal se hace duro y frágil como el vidrio. El arreglo de las cadenas de polímeros sigue siendo

amorfo. Cuando el polímero se enfría por debajo de la temperatura de transición vítrea, ciertas propiedades, como la densidad o el módulo de elasticidad cambian a una velocidad diferente (figura 15-13).

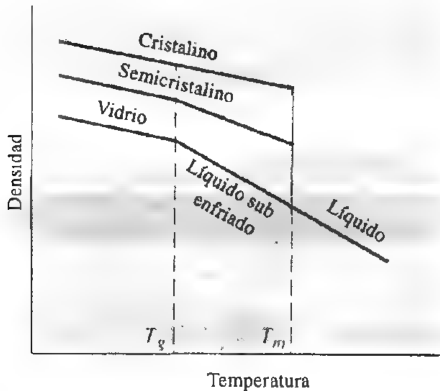


FIGURA 15-13 La relación entre la densidad y la temperatura del polímero muestra las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

Aunque los polímeros vítreos tienen pobre ductilidad y conformabilidad, tienen buena tenacidad, rigidez y resistencia a la termofluencia. Varios polímeros importantes, incluyendo el polietileno y el cloruro de polivinilo, tienen temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente (tabla 15-2).

La temperatura de transición vítrea típicamente es de 0.5 a 0.75 veces la temperatura de fusión absoluta T_m. Polímeros como el polietileno, que no tienen laterales radicales complicados fijos a la cadena principal de átomos de carbono, poseen temperaturas de transición vítrea bajas (incluso por debajo de la temperatura ambiente) en comparación con polímeros como el poliestireno, que tienen radicales más complicados.

Polímeros cristalinos Muchos termoplásticos se cristalizan parcialmente al ser enfriados por debajo de la temperatura de fusión y las cadenas se acercan y se alinean estrechamente a lo largo de distancias apreciables. La densidad sufre un incremento brusco cuando las cadenas, retorcidas y entrelazadas, se reorganizan en estructuras más ordenadas y compactas (figura 15-13).

En la figura 15-14 se tiene un modelo que describe el arreglo de las cadenas en un polímero cristalino. En este modelo de *cadenas plegadas*, éstas se doblan sobre sí mismas, formando

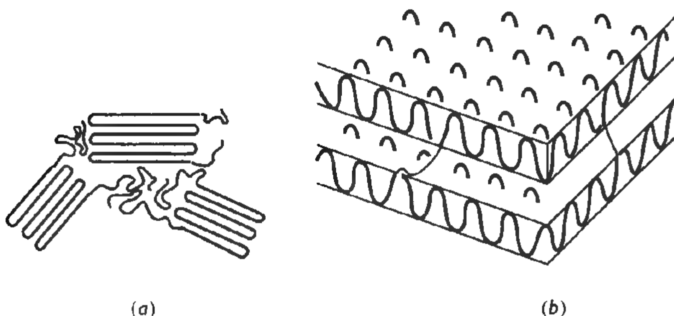


FIGURA 15-14 Modelo de cadenas plegadas para la cristalinidad en los polímeros, mostrado (a) en dos dimensiones y (b) en tres dimensiones.

dobleces con aproximadamente 100 átomos de carbono. La cadena plegada se extiende en tres dimensiones, produciendo placas o laminillas delgadas. Los cristales pueden tomar varias formas, pero es particularmente común la geometría esferulítica mostrada en las figuras 8-12 y 15-15. Los cristales tienen una celda unitaria que describe el empaquetamiento ordenado de las cadenas. La estructura cristalina del polietileno, mostrada en la figura 3-30, es una de estas celdas unitarias. Las estructuras de varios polímeros se muestran en la tabla 15-3. Algunos polímeros son polimórficos, es decir, tienen más de una estructura cristalina.

TABLA 15-3 Estructuras cristalinas de varios polímeros

Polímero	Estructura cristalina	Parámetros de red (nm)		
Polietileno	Ortorrómbica	$a_0 = 0.742$	$b_0 = 0.495$	$c_0 = 0.255$
Polipropileno	Ortorrómbica	$a_0 = 1.450$	$b_0 = 0.569$	$c_0 = 0.740$
Cloruro de polivinilo	Ortorrómbica	$a_0 = 1.040$	$b_0 = 0.530$	$c_0 = 0.510$
Poliisopreno (cis)	Ortorrómbica	$a_0 = 1.246$	$b_0 = 0.886$	$c_0 = 0.810$

Sin embargo, siempre habrá regiones delgadas entre laminillas, así como entre las esferulitas, que son zonas de transición amorfas. El porcentaje en peso de la estructura que es cristalina puede calcularse a partir de la densidad del polímero:

$$\% \text{ en peso de material cristalino} = \frac{\rho_c\,(\rho - \rho_a)}{\rho\,(\rho - \rho_a)} \times 100 \qquad (15\text{-}4)$$

donde ρ es la densidad medida del polímero, ρ_a es la densidad del polímero amorfo y ρ_c es la densidad del polímero completamente cristalino.

Varios factores tienen influencia sobre la capacidad de cristalización de un polímero:

1. *Complejidad.* La cristalización es muy fácil para los polímeros formados por adición simple, como el polietileno, en el cual no están sujetas a la cadena de carbono moléculas muy voluminosas o grupos de átomos que pudieran interferir con la compactación de las cadenas.

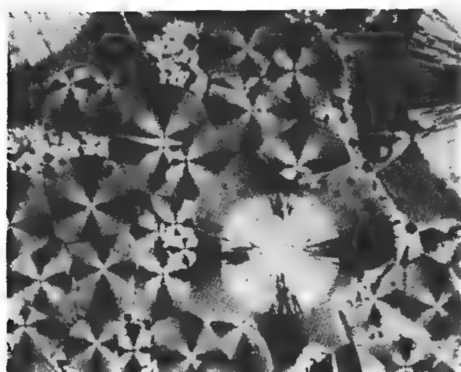


FIGURA 15-15 Fotografía de cristales esferulíticos en una matriz amorfa de nylon (× 200). (*De R. Brick, A. Pense y R. Gordon,* Structure and Properties of Engineering Materials, *4a. Ed., McGraw-Hill, 1977.*)

2. *Rapidez de enfriamiento.* Un enfriamiento lento, que permite más tiempo para que las cadenas se alineen promueve la cristalización.
3. *Recocido.* El calentamiento de una estructura amorfa justo por debajo de la temperatura de fusión proporciona la activación térmica necesaria para la nucleación y crecimiento de cristales.
4. *Grado de polimerización.* Es más difícil cristalizar polímeros de cadenas largas.
5. *Deformación.* La deformación lenta del polímero entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea puede promover la cristalización, al alinear las cadenas, permitiéndoles acercarse entre sí.

Un polímero totalmente cristalino no exhibiría temperatura de transición vítrea, sin embargo, las regiones amorfas en los polímeros semicristalinos se transforman en polímero vítreo por debajo de la temperatura de transición vítrea (figura 15-13).

EJEMPLO 15-7 Diseño de un material polimérico aislante

Un depósito de almacenamiento para hidrógeno líquido se fabricará de metal, pero se desea recubrirlo con un polímero de 3 mm de espesor, como una capa intermedia entre el metal y capas de aislamiento adicionales. La temperatura de la capa intermedia puede bajar hasta –80°C; diseñe un material para fabricarla.

SOLUCIÓN

Se desea que el material tenga una ductilidad razonable. Conforme cambie la temperatura del depósito se desarrollan esfuerzos en el recubrimiento, debido a diferencias en la expansión térmica. No se desea que el polímero falle a causa de estos esfuerzos. Por lo anterior se requiere un material que tenga buena ductilidad o que pueda sufrir grandes deformaciones elásticas. Por tanto, se prefiere un termoplástico con una temperatura de transición vítrea por debajo de –80°C, o un elastómero, que también tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de –80°C. De los polímeros enlistados en la tabla 15-2, el polietileno y el acetal son termoplásticos satisfactorios. El silicón y el polibutadieno son elastómeros aceptables.

Se puede elegir a uno de los elastómeros, ya que soportan esfuerzos térmicos al deformarse elásticamente en vez de deformarse plásticamente.

EJEMPLO 15-8

Un nuevo tipo de polietileno flexible y resistente al impacto, para ser utilizado como película delgada necesita tener una densidad de 0.88 a 0.915 g/cm^3. Diseñe el polietileno necesario para producir estas propiedades. (La densidad del polietileno totalmente amorfo es de aproximadamente 0.87 g/cm^3.)

SOLUCIÓN

Para producir las propiedades y densidad requeridas, se debe controlar el porcentaje de cristalinidad del polietileno. Se puede utilizar la ecuación 15-4 para determinar la cristalinidad que corresponda al rango de densidad necesario. Sin embargo, para ello se requiere conocer la densidad del polietileno completamente cristalino. Si se acepta que hay dos unidades de repeti-

ción de polietileno en cada celda unitaria, los datos de la tabla 15-3 serán útiles para calcular esta densidad (vea el ejemplo 3-16).

$$\rho_c = \frac{(4\ \text{C})(12) + (8\ \text{H})(1)}{(7.42)(4.95)(2.55)(10^{-24})(6.02 \times 10^{23})} = 0.9932\ \text{g/cm}^3$$

Se sabe que $\rho_a = 0.87$ g/cm³ y que ρ varía de 0.88 a 0.915 g/cm³. La cristalinidad requerida entonces variará de

$$\%\ \text{de polímero cristalino} = \frac{(0.9932)(0.88 - 0.87)}{(0.88)(0.9932 - 0.87)} \times 100 = 9.2$$

$$\%\ \text{de polímero cristalino} = \frac{(0.9932)(0.915 - 0.87)}{(0.915)(0.9932 - 0.87)} \times 100 = 39.6$$

Por tanto, el polietileno debe ser procesado de tal forma que se produzca de 9.2 a 39.6% de cristalización.

15-7 Deformación y falla de los polímeros termoplásticos

Cuando a un polímero termoplástico se le aplica una fuerza externa, ocurren a la vez deformaciones elásticas y plásticas. El comportamiento mecánico está íntimamente ligado a la manera en que las cadenas del polímero se mueven entre sí bajo carga. La deformación es más complicada en los polímeros termoplásticos que en la mayoría de los metales y de los materiales cerámicos, ya que el proceso de deformación depende del tiempo y de la rapidez de aplicación de la carga. La figura 15-16 muestra una curva esfuerzo-deformación de un polímero termoplástico típico bajo condiciones de carga normal.

Comportamiento elástico En estos polímeros, la deformación elástica es resultado de dos mecanismos. Un esfuerzo aplicado hace que se estiren y distorsionen los enlaces covalentes

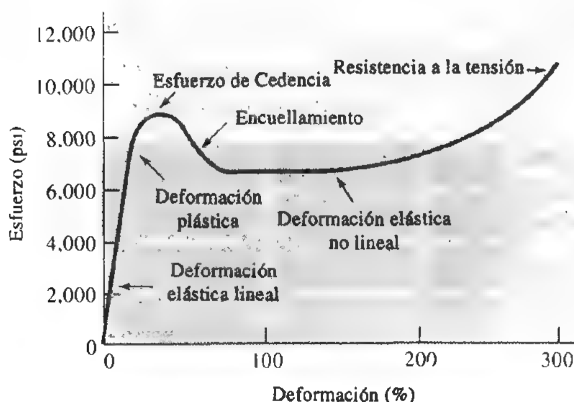


FIGURA 15-16 Curva esfuerzo-deformación del nylon-6,6, un termoplástico típico.

de las cadenas, permitiendo que éstas se alarguen elásticamente. Al eliminar el esfuerzo, se recuperan de esta distorsión prácticamente de manera instantánea. Este comportamiento es similar al de los metales y materiales cerámicos, que también se deforman elásticamente mediante el alargamiento de los enlaces metálicos, iónicos o covalentes.

Además, se pueden distorsionar segmentos completos de cadenas de polímeros; al eliminar el esfuerzo, los segmentos volverán a su posición original sólo después de un periodo de horas o incluso meses. Este comportamiento **viscoelástico**, dependiente del tiempo puede contribuir en algo al comportamiento elástico no lineal.

Comportamiento plástico de los termoplásticos amorfos Estos polímeros se deforman plásticamente cuando se excede al esfuerzo de cedencia. Sin embargo, a diferencia de la deformación en los metales, la deformación plástica no es una consecuencia de movimiento de dislocación. En lugar de eso, las cadenas se estiran, giran, se deslizan y se desenmarañan bajo la carga, causando una deformación permanente. Debido a este fenómeno, se puede explicar la reducción de esfuerzo más allá del punto de cedencia. Inicialmente, las cadenas pueden estar muy enmarañadas y entretejidas. Cuando el esfuerzo es lo suficientemente alto, las cadenas empiezan a desenmarañarse y a enderezarse. También ocurre el encuellamiento, permitiendo que continúe el deslizamiento de las cadenas a esfuerzos menores. Sin embargo, finalmente las cadenas quedan casi paralelas y cercanas entre sí; para terminar la deformación y el proceso de fractura se requieren esfuerzos mayores para vencer los fuertes enlaces Van der Waals existentes entre las cadenas más estrechamente alineadas.

EJEMPLO 15-9

Un polímero amorfo se estira en un ensayo de tensión. Una vez aplicada una cantidad suficiente de esfuerzo se observa el inicio del encuellamiento en un punto de la probeta. Sin embargo, este encuellamiento desaparece al seguir incrementándose el esfuerzo. Explique este comportamiento.

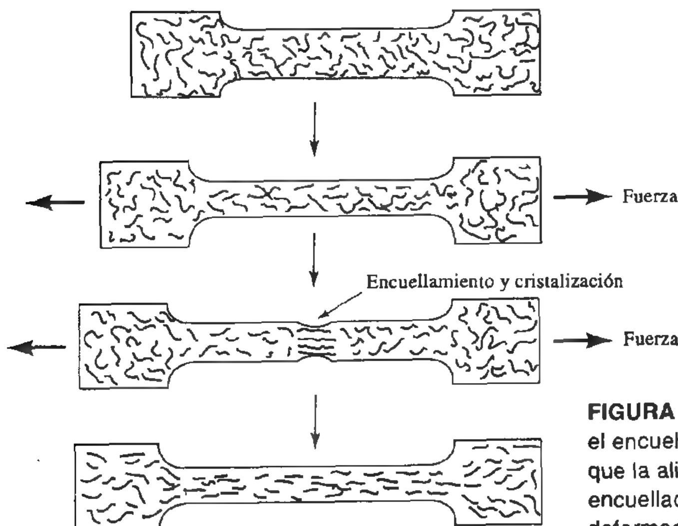


FIGURA 15-17 En los polímeros amorfos el encuellamiento no es estable debido a que la alineación local endurece la región encuellada, lo que reduce su velocidad de deformación.

SOLUCIÓN

Normalmente, cuando el encuellamiento se inicia, la sección transversal más pequeña hace que el esfuerzo en la zona de encuellamiento aumente y ésta se acelera. Sin embargo, durante el ensayo de tensión, las cadenas en la estructura amorfa se enderezan y el polímero se hace más cristalino (figura 15-17). Al empezar el encuellamiento, las cadenas en ese sitio se alinean y ese punto del polímero queda suficientemente resistente como para seguir deformándose. En consecuencia, la deformación continúa en el resto del polímero y no en la zona de encuellamiento, hasta que ésta desaparece.

Viscoelasticidad La capacidad de un esfuerzo para provocar el deslizamiento de cadenas y la deformación plástica está relacionada con el tiempo y la rapidez de deformación. Si el esfuerzo se aplica lentamente (una rapidez de deformación lenta), las cadenas se deslizan fácilmente una al lado de otra; si se aplica con rapidez, no ocurre deslizamiento y el polímero se comporta de manera frágil.

La dependencia de las deformaciones elástica y plástica de los termoplásticos con el tiempo se explica mediante el comportamiento viscoelástico del material. A bajas temperaturas o a altas velocidades de carga, el polímero se comporta como cualquier otro material sólido, como los metales o los cerámicos. En la región elástica, el esfuerzo y la deformación están directamente relacionados. Sin embargo, a altas temperaturas, o a bajas velocidades, el material se comporta como líquido viscoso. Este comportamiento viscoelástico ayuda a explicar por qué el polímero se deforma bajo carga y también permite conformar el polímero convirtiéndolo en productos útiles.

La viscosidad del polímero describe la facilidad con la cual las cadenas se mueven, causando deformación. La viscosidad η, según se describe en el capítulo 14 y, de nuevo, en la figura 15-18, es

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz}, \tag{15-5}$$

donde τ es el esfuerzo cortante, el cual hace que las cadenas adyacentes se deslicen y dv/dz es el gradiente de velocidad, que está relacionado con la rapidez de desplazamiento de las cadenas,

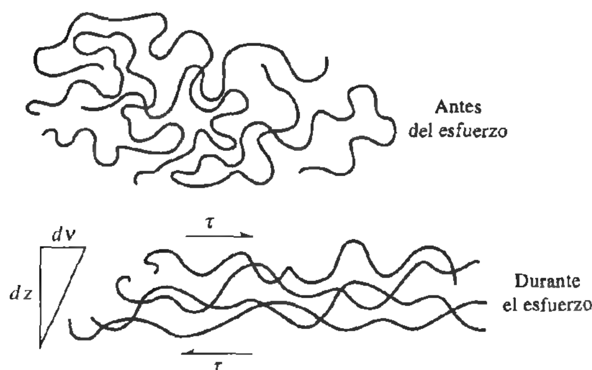


FIGURA 15-18 Un esfuerzo cortante τ hace que las cadenas de polímero se deslicen una sobre otra por flujo viscoso. El gradiente de velocidad, dv/dz, produce un desplazamiento de las cadenas, que depende de la viscosidad η del polímero.

una en relación con otra. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad, como fue descrito en los vidrios cerámicos es

$$\eta_0 \exp\left(\frac{Q_\eta}{RT}\right), \tag{15-6}$$

donde η_0 es una constante y Q_η es la energía de activación, que está relacionada con la facilidad con la cual las cadenas se deslizan una al lado de otra. Conforme se incrementa la temperatura, el polímero es menos viscoso y se deforma con mayor facilidad.

Termofluencia En los polímeros amorfos, la energía de activación y la viscosidad son bajas, y el polímero se deforma con esfuerzos reducidos. Cuando al polímero se le aplica un esfuerzo constante sufre con rapidez una deformación, conforme los segmentos de cadena se deforman. A diferencia de los metales o de los cerámicos, la deformación no llega a un valor constante (figura 15-19). En vez de ello, debido a la baja viscosidad la deformación sigue

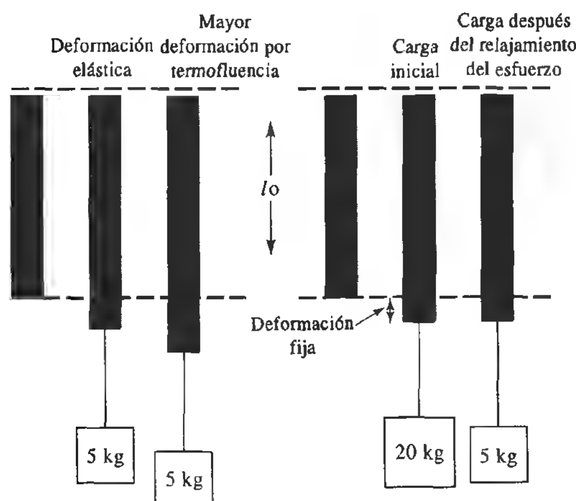


FIGURA 15-19 Comparación de la termofluencia y el relajamiento de esfuerzo. En la termofluencia (a), una carga constante hace que el polímero llegue a deformarse con el transcurso del tiempo. Sin embargo, en el caso del relajamiento del esfuerzo (b) el polímero está alargado una cantidad fija y, a lo largo del tiempo, el esfuerzo (o peso) deberá reducirse si se desea mantener una deformación fija.

incrementándose con el tiempo, conforme las cadenas se deslizan lentamente una al lado de otra. Esta condición describe la *termofluencia* del polímero y ocurre en algunos polímeros incluso a temperatura ambiente. La velocidad de termofluencia se incrementa ante esfuerzos y temperaturas superiores (reduciendo la viscosidad).

Se pueden utilizar varias técnicas para diseñar un componente a partir de los datos de termofluencia. También para los polímeros se pueden observar curvas de esfuerzo-ruptura similares a las descritas en el capítulo 6 (figura 15-20). Para un esfuerzo aplicado y una temperatura de operación conocidos, podrá determinarse el tiempo de servicio antes de que falle el componente.

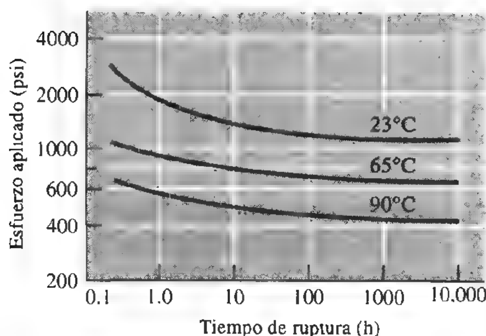


FIGURA 15-20 Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo ruptura, de un polietileno de alta densidad.

Otro método para representar datos de termofluencia consiste en medir la deformación en función del tiempo y del esfuerzo aplicado (figura 15-21). El efecto del tiempo sobre las curvas de termofluencia a menudo se puede representar mediante

$$\varepsilon(t) = at^n, \tag{15-7}$$

donde $\varepsilon(t)$ es la deformación que depende del tiempo, en tanto que a y n son constantes para un esfuerzo y una temperatura dados. Al predeterminar el esfuerzo máximo permisible durante la vida útil del polímero, es posible calcular el esfuerzo máximo aplicado y diseñar el componente.

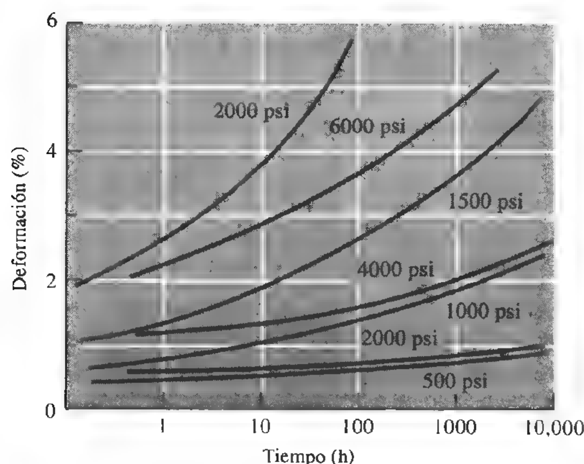


FIGURA 15-21 Curvas de termofluencia para el acrílico (PMMA) (líneas a color) y para el polipropileno (líneas negras) a 20°C y con varios esfuerzos aplicados.

EJEMPLO 15-10 Diseño de una pieza de polímero resistente a la termofluencia

Una pieza de polímero de 12 plg de largo debe resistir una fuerza a la tensión de 300 libras a 20°C y debe ser capaz de sobrevivir durante 1000 horas sin que ocurra más del 2% de cambio en su longitud. Diseñe el componente.

SOLUCIÓN

Se pueden utilizar las curvas de termofluencia de la figura 15-21 para diseñar el componente Al comparar el polipropileno (que cuesta aproximadamente \$0.50/lb) con el acrílico (que cuesta aproximadamente \$1.30/lb), a las 1000 horas se encuentra que el esfuerzo máximo permisible para el polipropileno es de aproximadamente 1050 psi y el correspondiente para el acrílico es de más o menos 4000 psi. Para resistir una fuerza a la tensión de 300 libras, el área transversal del componente deberá ser

$$\text{polipropileno: } A = \frac{F}{\sigma} = \frac{300 \text{ lb}}{4000 \text{ psi}} = 0.286 \text{ plg}^2$$

$$\text{acrílico: } A = \frac{F}{\sigma} = \frac{300 \text{ lb}}{4000 \text{ psi}} = 0.075 \text{ plg}^2$$

La densidad del polipropileno (PP) es de 0.90 g/cm^3 = 0.032 lb/plg^3 y la densidad del acrílico es de 1.22 g/cm^3 = 0.044 libras/plg^3.

Para PP, el costo es = (\$0.50/lb) (0.286 plg^2) (12 plg) (0.032 libras/plg^3) = \$0.055

En el caso del acrílico, su costo es = (\$1.30/lb) (0.075 plg^2)(12 plg) (0.044 libras/plg^3) = \$0.051.

Dado que el acrílico es más resistente a la termofluencia, el componente puede ser más pequeño y económico, aun cuando el acrílico sea tres veces más costoso que el polipropileno.

Una tercera medida de las propiedades de un polímero a las altas temperaturas y a la termofluencia es la **temperatura de deflexión** bajo carga, que es la temperatura a la cual una viga presentará deformación bajo una carga estándar. Una temperatura alta de deflexión indica una buena resistencia a la termofluencia, y permite comparar diversos polímeros. Las temperaturas de deflexión para varios polímeros se muestran en la tabla 15-4, la cual proporciona la temperatura requerida para causar una deflexión de 0.01 plg bajo una carga de 264 psi en el centro de una barra que descansa sobre soportes separados 4 plg.

Relajación de esfuerzo Un polímero también puede quedar sujeto a deformación constante. A fin de producir una deformación fija, inicialmente debe aplicarse un esfuerzo específico. En un metal o en un producto cerámico, el esfuerzo requerido para mantener esta deformación se mantendría constante. Sin embargo, las cadenas del polímero fluyen de manera viscosa,

TABLA 15-4 Temperatura de deflexión para polímeros seleccionados en el caso de una carga de 264 psi

Polímero	Temperatura de deflexión (°C)
Poliéster	40
Polietileno (ultra-alta densidad)	40
Polipropileno	60
Fenólica	80
Poliamida (nylon-6,6)	90
Poliestireno	100
Polioximetileno (acetal)	130
Poliamidaimida	280
Epóxico	290

reduciéndose el esfuerzo en el material (figura 15-19). Esto se conoce como **relajación del esfuerzo** e, igual que la termofluencia, es consecuencia del comportamiento viscoelástico del polímero. Quizás el ejemplo más familiar de este comportamiento es una banda elástica (elastómero) estirada alrededor de varios libros. Inicialmente, la tensión de la banda es alta y ésta permanecerá tensa. Después de varias semanas, la deformación de la banda no ha sido modificada (sigue rodeando completamente los libros), pero el esfuerzo se habrá reducido, esto es, la banda ya no estará tensa.

La rapidez a la cual ocurre la relajación del esfuerzo está relacionada con el **tiempo de relajación** λ, que es una propiedad del polímero. El esfuerzo después del tiempo t se obtiene mediante

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\lambda), \tag{15-8}$$

donde σ_0 es el esfuerzo original. El tiempo de relajación, a su vez, depende de la viscosidad y por tanto de la temperatura

$$\lambda = \lambda_0 \exp(Q_n/RT), \tag{15-9}$$

donde λ_0 es una constante. La relajación del esfuerzo ocurrirá más rápido a temperaturas más altas y en los polímeros con una viscosidad baja.

EJEMPLO 15-11 Diseño del esfuerzo inicial en un polímero

Una banda de poliisopreno debe mantener unido un paquete de varillas de acero durante un año. Si el esfuerzo de la banda es menor de 1500 psi, las varillas no se mantendrán sujetas firmemente. Diseñe el esfuerzo inicial que deberá aplicarse a la banda de poliisopreno al deslizarse sobre el acero. Una serie de pruebas mostraron que después de 6 semanas un esfuerzo inicial de 1000 psi se redujo a 980 psi.

SOLUCIÓN

Aunque la deformación de la banda de elastómero puede ser constante, el esfuerzo se reducirá con el transcurso del tiempo debido a relajación del esfuerzo. Se puede utilizar la ecuación 15-8, así como el resultado de las pruebas iniciales para determinar el tiempo de relajación del polímero

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

$$980 = 1000 \exp\left(-\frac{6}{\lambda}\right)$$

$$-\frac{6}{\lambda} = \ln\left(\frac{980}{1000}\right) = \ln(0.98) = -0.0202$$

$$\lambda = \frac{6}{0.0202} = 297 \text{ semanas}$$

Ahora que ya se conoce el tiempo de relajación, es posible determinar el esfuerzo que debe colocarse de manera inicial sobre la banda, a fin de que, después de un año (52 semanas), aún conserve el esfuerzo de 1500 psi.

$$1500 = \sigma_0 \exp(-52/297) = \sigma_0 \exp(-0.175) = 0.839\sigma_0$$

$$\sigma_0 = \frac{1500}{0.839} = 1788 \text{ psi}$$

La banda de poliisopreno debe hacerse significativamente más pequeña, de manera que se pueda deslizar sobre los materiales que va a juntar con una tensión de 1788 psi. Después de un año. el esfuerzo tendrá todavía un valor de 1500 psi.

■

Impacto El comportamiento viscoelástico también ayuda a comprender las propiedades al impacto de los polímeros. A muy altas velocidades de deformación, como en una prueba de impacto, no hay tiempo suficiente para que las cadenas se deslicen causando deformación plástica. En estas circunstancias, los termoplásticos se comportan de manera frágil y tienen valores pobres al impacto. Como lo indicó la figura 6-13, los polímeros pueden tener una temperatura de transición. A bajas temperaturas, en un ensayo al impacto se observa comportamiento frágil, en tanto que a temperaturas más elevadas, donde las cadenas se mueven con mayor facilidad, se observa un comportamiento más dúctil.

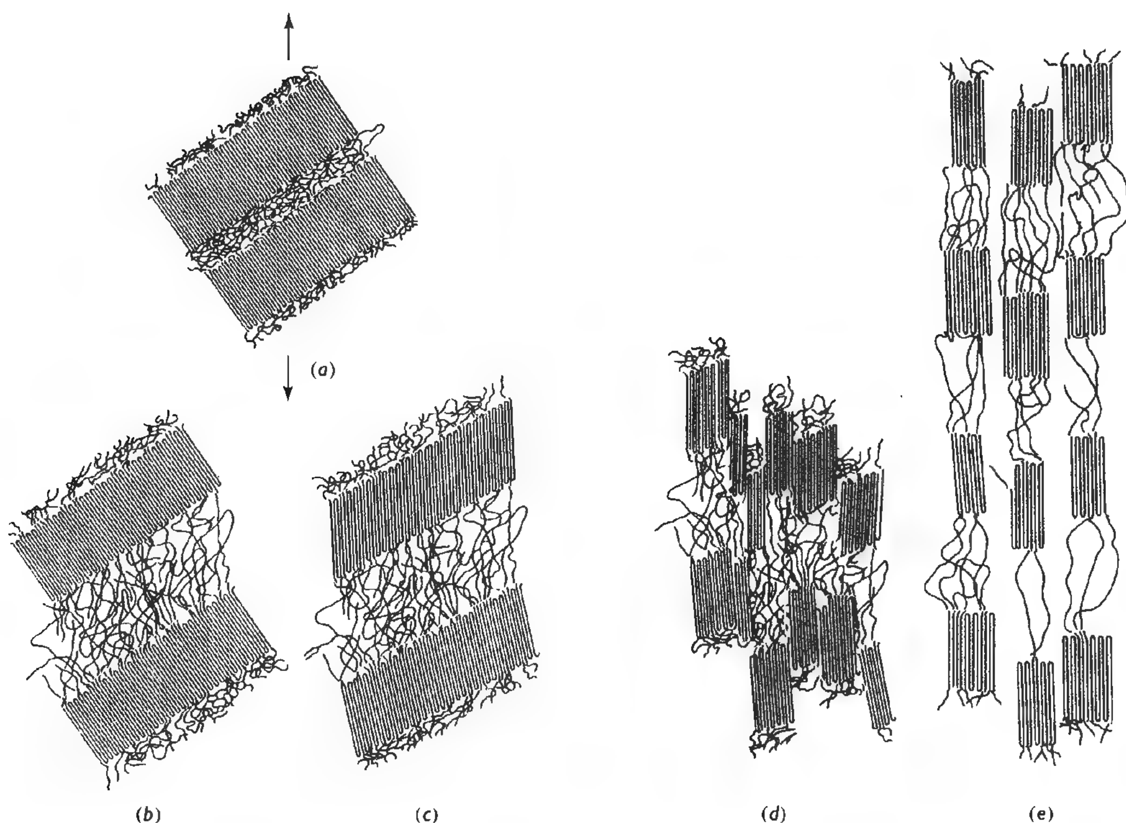


FIGURA 15-22 Deformación de un polímero semicristalino, cuya estructura original (a) incluye laminillas cristalinas separadas por cadenas amorfas. (b) Al aplicarse un esfuerzo, las laminillas se deslizan, extendiendo las cadenas que las unen. (c) Una deformación adicional inclina las cadenas dobladas en las laminillas, extendiendo las cadenas de amarre aun más. (d) Las laminillas se rompen en bloques más pequeños. (e) Los bloques cristalinos más pequeños se alinean muy de cerca, desarrollando una orientación preferencial.

Deformación de los polímeros cristalinos Varios polímeros se utilizan en estado cristalino. Como se analizó anteriormente, estos materiales nunca son totalmente cristalinos. Existen pequeñas regiones entre laminillas cristalinas y entre esferulitas cristalinas que son regiones amorfas de transición. Las cadenas poliméricas en la región cristalina se extienden hacia el interior de estas regiones amorfas, como cadenas de enlace.

Cuando al polímero se le aplica una carga de tensión, las laminillas cristalinas dentro de las esferulitas se deslizan entre sí y empiezan a separarse conforme se estiran las cadenas de enlace (figura 15-22). Los dobleces entre laminillas se inclinan y alinean en dirección de la carga de la tensión. Las laminillas cristalinas se subdividen en unidades más pequeñas, deslizándose una al lado de otra, hasta que finalmente el polímero queda formado por pequeños cristales alineados, unidos por cadenas de enlace y orientados paralelamente a la carga de tensión. Las esferulitas también cambian de forma y se alargan en dirección al esfuerzo aplicado. Ante un esfuerzo continuado, las cadenas de enlace se desenmarañan o se rompen, haciendo que el polímero falle.

Microcavidades En los termoplásticos se crean **microcavidades**, cuando las regiones de deformación plástica aparecen en dirección perpendicular a la del esfuerzo aplicado. En los termoplásticos transparentes, como algunos de los polímeros vítreos, las microcavidades producen una región traslúcida u opaca. Las microcavidades pueden crecer hasta extenderse a través de toda la sección transversal de la pieza de polímero. Pero dichas cavidades microscópicas no son grietas y, de hecho, pueden continuar soportando un esfuerzo.

La figura 15-23 describe la forma en que se pueden crear microcavidades en un polietileno semicristalino. El proceso es similar al de la deformación plástica del polímero, pero el proceso

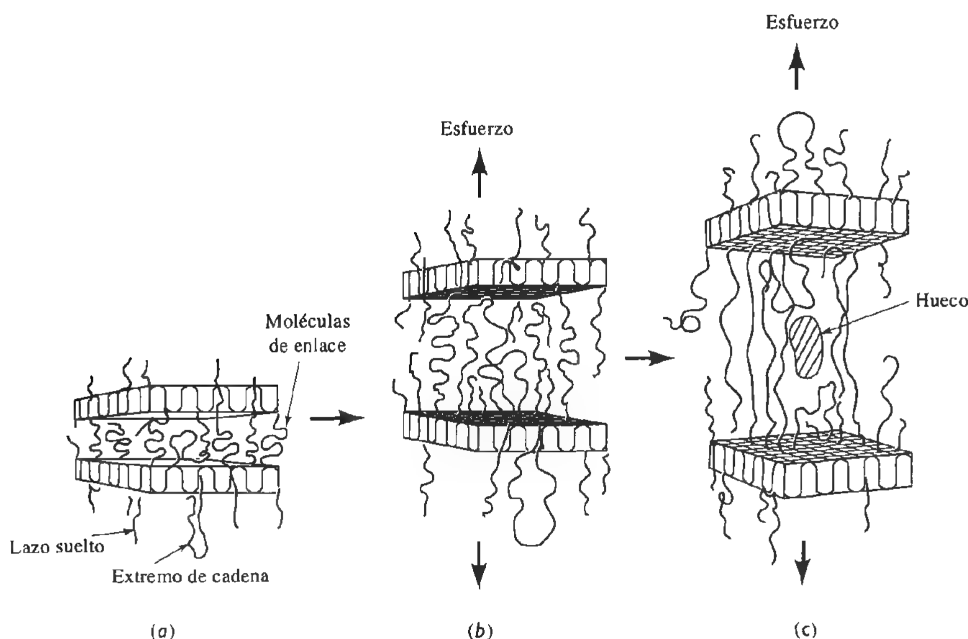


FIGURA 15-23 (a) Microcavidades en un polímero semicristalino. Al aplicarse un esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas adyacentes se alargan (b) y finalmente empiezan a desenmarañarse (c). A lo largo del plano de más alta deformación pueden crearse huecos, provocando grietas y la falla del polímero.

puede avanzar incluso ante un bajo esfuerzo, a lo largo de un periodo extenso. Debido al esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas cristalinas se alargan y se desenmarañan. Los aditivos dentro del polímero o los factores del entorno que reducen la temperatura de transición vítrea de las regiones amorfas, promueven este desenmarañamiento. Conforme ocurre, los bloques de polímeros se separan, formándose huecos entre bloques o entre las fibras alineadas. Un comportamiento similar ocurre en los polímeros vítreos, excepto que no hay bloques cristalinos presentes para alinearse.

Las microcavidades pueden provocar la fractura frágil del polímero (figura 15-24). Conforme estos huecos crecen quedan unidos sólo por fibrillas delgadas de polímero altamente deformado; el crecimiento y alargamiento continuo de los huecos, causado por el esfuerzo aplicado, finalmente alarga las fibrillas y reduce su diámetro hasta que fallan, creando una verdadera grieta. El crecimiento de la zona de microcavidades incrementa el esfuerzo en sus extremos, creando nuevos huecos y extendiendo la región de microcavidades como la grieta. Finalmente, la grieta llega a un tamaño que le permite su propagación rápida, causando la fractura.

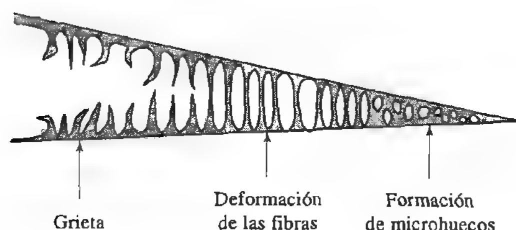


FIGURA 15-24 Se pueden formar grietas a partir de la formación de microcavidades. Conforme los huecos se alargan, las fibrillas del polímero se estiran, se adelgazan y finalmente fallan conforme la grieta se ensancha. En el extremo de la región de microcavidades se desarrolla un esfuerzo más elevado, formando más microhuecos y continuando el crecimiento de la región defectuosa.

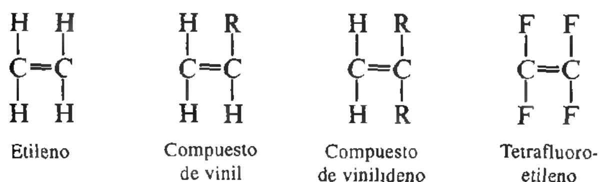
15-8 Control de la estructura y de las propiedades de los termoplásticos

Ahora que ya se han analizado los efectos de la deformación y de la temperatura, se examinarán algunas formas mediante las cuales es posible modificar y controlar las propiedades de los polímeros termoplásticos. Muchos de estos métodos se pueden agrupar en tres clases principales: control de la longitud de las cadenas individuales, control de la resistencia de los enlaces *dentro* de las cadenas y control de la resistencia de los enlaces *entre* cadenas.

Grado de polimerización Cadenas más largas, esto es, un mayor grado de polimerización, incrementan la resistencia del polímero hasta cierto punto. Conforme se incrementa la longitud de las cadenas, se enmarañan más y el polímero tiene una temperatura de fusión más elevada. una mejor resistencia y una mayor resistencia a la termofluencia. El monómero de etileno ilustra lo anterior. Típicamente el polietileno comercial tiene un bajo grado de polimerización de menos de 7000 (es decir un peso molecular menor a 200,000 g/mol). El polietileno de alto rendimiento y alta densidad tiene un grado de polimerización de hasta 18,000. Un polietileno de ultra-alto peso molecular puede tener un grado de polimerización de 150,000, lo que proporciona propiedades de impacto que exceden a las de todos los demás polímeros, además de buena resistencia y ductilidad.

Efecto de los monómeros en el enlace entre cadenas En esta sección, solamente se consideran los **homopolímeros**. Estos polímeros contienen unidades de repetición idénticas. En los homopolímeros, el tipo de monómero influye en la unión entre cadenas y en la capacidad de las mismas para girar o deslizarse entre ellas al aplicarles un esfuerzo.

A continuación se examinan monómeros que contienen sólo dos átomos de carbono en la cadena principal



En lo anterior, R puede ser uno o más tipos de átomos o grupos de átomos. La tabla 15-5 muestra las unidades de repetición y las aplicaciones típicas para varios de estos polímeros. En el polietileno, las cadenas lineales giran y se deslizan fácilmente al aplicarles un esfuerzo, y no se forman uniones polares fuertes entre cadenas; por tanto, el polietileno tiene baja resistencia.

En los *compuestos de vinil* uno de los átomos de hidrógeno ha sido remplazado por un átomo o grupo de átomos distinto. Cuando R es cloro, se produce cloruro de polivinilo (PVC); cuando R es CH_3, se produce polipropileno (PP); la adición de un anillo de benceno da poliestireno (PS); y un grupo CN resulta en poliacrilonitrilo (PAN). Generalmente, se obtiene un arreglo cabeza-cola de unidades de repetición (figura 15-25). Cuando se remplazan dos de los átomos de hidrógeno, el monómero es un *compuesto de vinilideno*, del cual son ejemplos importantes el cloruro de polivinilideno (base para el "Saran Wrap") y del polimetilmetracrilato (acrílicos como lucita y plexiglás).

El efecto de agregar otros átomos o grupos de átomos a la cadena principal de carbono en lugar de los átomos de hidrógeno, se ilustra con las propiedades típicas que se incluyen en la tabla 15-6. Átomos grandes, como el de cloro o grupos de átomos como los de metil (CH_3) o de benceno dificultan a las cadenas su rotación, estirado, desenmarañado y deformación por flujo viscoso, al aplicarles un esfuerzo o al incrementarse la temperatura. Estas condiciones originan resistencia, rigidez y temperaturas de fusión más altas en el caso del polietileno. Además, algunos de los átomos o grupos de átomos más polares proporcionan enlaces Van der Waals más fuertes entre las cadenas.

El átomo de cloro en el PVC y el grupo carbono-nitrógeno en el PAN son fuertemente atraídos por uniones hidrógeno con los átomos de hidrógeno de cadenas adyacentes.

En el politetrafluoroetileno (PTFE o teflón), los cuatro átomos de hidrógeno son remplazados por flúor. El monómero de nuevo es simétrico y la resistencia del polímero no es mucho mayor

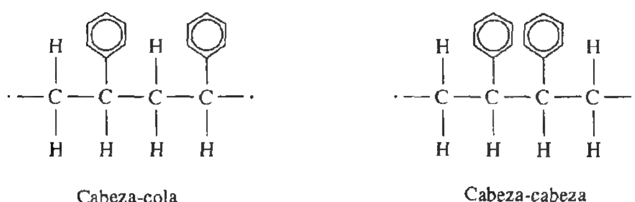


FIGURA 15-25 Disposición cabeza-cola en comparación con cabeza-cabeza de las unidades de repetición. La más típica es la disposición cabeza-cola.

TABLA 15-5 Unidades de repetición y aplicaciones para termoplásticos por adición seleccionados

Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones	Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Polietileno (PE)	$\cdots-CH_2-CH_2-\cdots$	Películas para empaque, aislamiento de conductores, botellas blandas, tuberías, elementos caseros	Poliacrilonitrilo (PAN)	$\cdots-CH_2-CH(C\equiv N)-\cdots$	Fibras textiles, precursor para fibras de carbón, recipientes para alimentos
Cloruro de polivinilo (PVC)	$\cdots-CH_2-CHCl-\cdots$	Tuberías, válvulas, coples, loseta de piso, aislamiento para conductores, techos de vinil para automóviles	Polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílico-plexiglás)	$\cdots-CH_2-C(CH_3)(C(=O)-O-CH_3)-\cdots$	Ventanas, parabrisas, recubrimientos, lentes de contacto rígidos, señalizaciones iluminadas internamente
Polipropileno (PP)	$\cdots-CH_2-CH(CH_3)-\cdots$	Tanques, fibras para alfombras, cuerdas, empaque	Policlorotrifluoro-etileno	$\cdots-CF_2-CFCl-\cdots$	Componentes para válvulas, juntas, tuberías, aislamiento eléctrico
Poliestireno (PS)	$\cdots-CH_2-CH(C_6H_5)-\cdots$	Empaques y espumas aislantes, paneles de iluminación, componentes de aparatos, rejas para huevo	Politetrafluoroetileno (teflón) (PTFE)	$\cdots-CF_2-CF_2-\cdots$	Sellos, válvulas, recubrimientos no adherentes

TABLA 15-6 Propiedades de termoplásticos seleccionados

	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación %	Módulo elástico (psi)	Densidad (g/cm^3)	Impacto Izod (pies libra/plg)
Polietileno (PE):					
Baja densidad	3,000	800	40,000	0.92	9.0
Alta densidad	5,500	130	180,000	0.96	4.0
Ultra alto peso molecular	7,000	350	100,000	0.934	30.0
Cloruro de polivinilo (PVC)	9,000	100	600,000	1.40	
Polipropileno (PP)	6,000	700	220,000	0.90	1.0
Poliestireno (PS)	8,000	60	450,000	1.06	0.4
Poliacrilonitrilo (PAN)	9,000	4	580,000	1.15	4.8
Polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílico, plexiglás)	12,000	5	450,000	1.22	0.5
Policlorotrifluoroetileno	6,000	250	300,000	2.15	2.6
Politetrafluoroetileno (PTFE, teflón)	7,000	400	80,000	2.17	3.0
Polioximetileno (POM) (acetal)	12,000	75	520,000	1.42	2.3
Poliamida (PA) (nylon)	12,000	300	500,000	1.14	2.1
Poliéster (PET)	10,500	300	600,000	1.36	0.6
Policarbonato (PC)	11,000	130	400,000	1.20	16.0
Poliimida (PI)	17,000	10	300,000	1.39	1.5
Polietereterketona (PEEK)	10,200	150	550,000	1.31	1.6
Sulfuro de polifenileno (PPS)	9,500	2	480,000	1.30	0.5
Sulfona de poliéter (PES)	12,200	80	350,000	1.37	0.6
Poliamidaimida (PAI)	27,000	15	730,000	1.39	4.0

que la del polietileno. Sin embargo, el enlace C—F permite que el PTFE tenga un alto punto de fusión, con la ventaja adicional de bajo coeficiente de fricción y la no adherencia, que hacen al polímero útil tanto para cojinetes como para utensilios de cocina.

Según se ilustra en la figura 15-26, polímeros simples como el polietileno, el cloruro de polivinilo, el poliestireno y el polipropileno son los de más uso y siempre están disponibles a bajo costo (tabla 15-7).

Efecto de los monómeros en los enlaces entre cadenas Un gran número de polímeros, que típicamente se utilizan para aplicaciones especiales y en cantidades relativamente pequeñas, se forman a partir de monómeros complejos, con frecuencia por el mecanismo de condensación. En la cadena se pueden incorporar anillos o grupos aromáticos de oxígeno, nitrógeno, azufre y benceno. La tabla 15-8 expone las unidades de repetición y las aplicaciones típicas para varios de estos polímeros complejos. El polioximetileno o el acetal es un ejemplo sencillo, en el cual la cadena principal contiene átomos alternantes de carbono y oxígeno. Varios de estos polímeros, incluyendo las poliimidas y el polietereterketona (PEEK), son materiales aerospaciales importantes.

Como los enlaces entre cadenas son más resistentes, la rotación y el deslizamiento de éstas es más difícil, lo que resulta en resistencias más elevadas, en mayor rigidez y en más altos

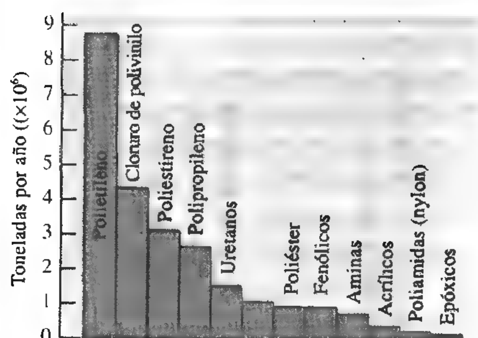


FIGURA 15-26 Consumo anual típico de varios polímeros en Estados Unidos. Todos los demás corresponden a menos de 3 millones de toneladas.

puntos de fusión que los polímeros por adición simples (tabla 15-2). En algunos casos, particularmente en los policarbonatos, se pueden obtener buenas propiedades al impacto a partir de estas complejas cadenas (tabla 15-6).

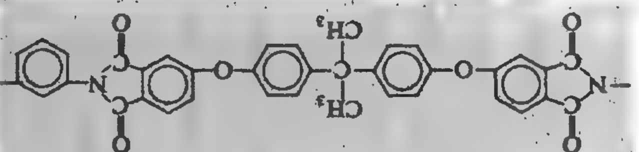
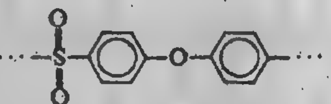
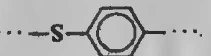
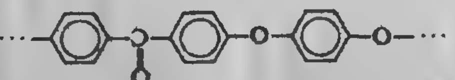
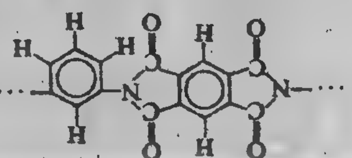
Polímeros cristalinos líquidos Algunas de las cadenas termoplásticas complejas se hacen tan rígidas que funcionan como varillas, incluso cuando se calientan por encima del punto de fusión. Estos materiales son **polímeros cristalinos líquidos** (LCP). Algunos poliésteres aromáticos y poliamidas aromáticas o **aramidas** son ejemplos de polímeros cristalinos líquidos, y se utilizan como fibras de alta resistencia (según se verá en el capítulo 16). El kevlar, una poliamida aromática, es el más conocido de los LCP y se utiliza como fibra de refuerzo para aplicaciones aerospaciales y para chalecos a prueba de balas.

TABLA 15-7 Costo aproximado de los polímeros en bruto (1988)

Polímero	Dólares por libra
Polietileno (baja densidad)	0.40
(ultra alto peso molecular)	1.10
Poliestireno	0.30
Cloruro de polivinilo	1.25
Polimetilmetacrilato	1.30
Polipropileno	0.50
Acetal	1.85
Poliéster (PET)	1.70
Nylon-6,6 (poliamida)	2.20
Policarbonato	2.10
PEEK	21.50
Polieterimida	4.80
ABS	1.20
Polímero cristalino líquido	16.00
Polibutileno	1.45
Elastómero termoplástico	1.80
Amina	1.00
Fenólicos	0.60

TABLA 15-8 Unidades de repetición y aplicaciones de termoplásticos complejos

Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Polioximetileno (acetal)(POM)	$\cdots-CH_2-O-\cdots$	Accesorios de plomería, plumas, cojinetes, engranes, aspas de ventilador
Poliamida (nylon) (PA)	$\cdots-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-\cdots$	Cojinetes, engranes, fibras, cuerdas, componentes de automotores, componentes eléctricos
Poliéster (PET)	$\cdots-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-O-\cdots$	Fibras, película fotográfica, cinta de grabación, contenedoras de agua caliente, recipientes para bebidas
Policarbonato (PC)	$\cdots-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CO-O-\cdots$	Carcazas eléctricas y aparatos, componentes automotrices, cascos de futbol americano, botellas retornables

Poliamida (PI)		Adhesivos, tableros de circuito, fibras para el transbordador espacial
Polietereterketona (PEEK)		Aislamientos y recubrimientos eléctricos de alta temperatura
Sulfuro de polifenileno (PPS)		Recubrimientos, componentes para manejo de fluidos, componentes electrónicos, componentes para secadores de pelo
Sulfona de poliéter (PES)		Componentes eléctricos, cafeteras, secadores de pelo, componentes de hornos de microondas
Poliamidaimida (PAI)		Componentes electrónicos, aplicaciones aerospaciales y automotrices

Ramificación La **ramificación** ocurre cuando un átomo unido a la cadena lineal principal es eliminado y remplazado por otra cadena lineal (figura 15-27). Esto puede ocurrir varias veces cada 100 átomos de carbono en la cadena principal del polímero. La ramificación reduce la tendencia a la cristalización y a la compactación de las cadenas, reduciendo, por lo tanto, su densidad, su rigidez y la resistencia del polímero. El polietileno de baja densidad (LD), que tiene muchas ramificaciones, es más débil que el polietileno de alta densidad (HD), que prácticamente no tiene ramificaciones (tabla 15-6).

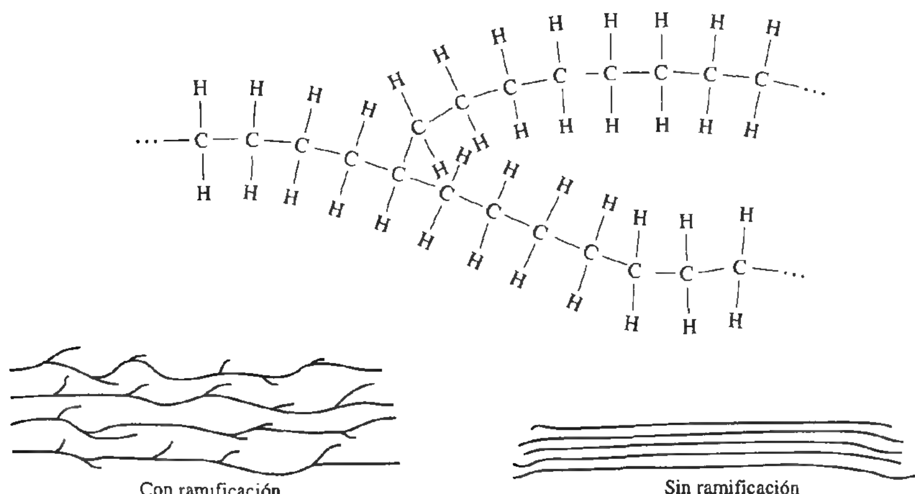


FIGURA 15-27 La ramificación puede ocurrir en los polímeros lineales y hace más difícil la cristalización.

Copolímeros Los **copolímeros** son cadenas de adición lineal compuestas de dos o más tipos de moléculas. El ABS, compuesto de acrilonitrilo butadieno (un elastómero sintético) y de estireno es uno de los materiales poliméricos más comunes (figura 15-28). El estireno y el acrilonitrilo forman un copolímero lineal (SAN) que sirve de matriz. El estireno y el butadieno también forman un polímero lineal, el caucho BS que actúa como material de relleno. La combinación de ambos copolímeros le da al ABS una excelente combinación de resistencia, rigidez y tenacidad.

Otro copolímero común contiene unidades de repetición de etileno y propileno. En tanto que el polietileno y el polipropileno se cristalizan con facilidad, el copolímero se mantiene amorfo. Cuando éste es entrelazado, se comporta como un elastómero.

El arreglo de los monómeros en un copolímero puede tomar varias formas (figura 15-29). Éstas incluyen polímeros alternados, polímeros aleatorios, polímeros en bloque y copolímeros injertados.

Tacticidad Cuando se forma un polímero a partir de unidades de repetición no simétricas, la estructura y las propiedades quedan determinadas por la posición de los átomos o grupos de átomos no simétricos. Esta situación se conoce como **tacticidad** o estereoisomerismo. En el arreglo sindiotáctico, los átomos o grupos de átomos ocupan alternativamente posiciones en lados opuestos de las cadenas lineales. Los átomos están todos en el mismo lado de la cadena

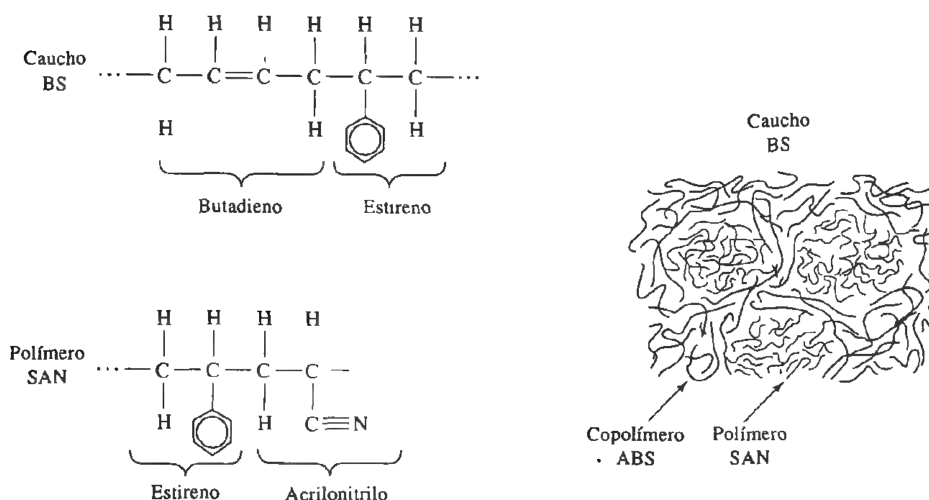


FIGURA 15-28 La copolimerización produce el polímero ABS, que realmente está conformado por dos copolímeros injertados, el SAN y el BS.

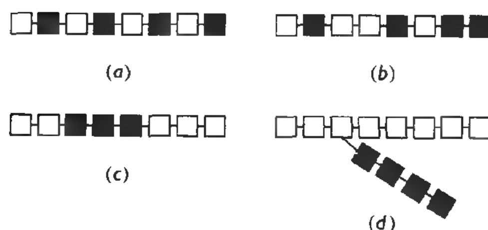
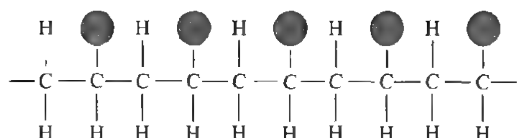


FIGURA 15-29 Cuatro tipos de copolímero: (a) monómeros alternos, (b) monómeros aleatorios, (c) copolímeros en bloque y (d) copolímeros injertados. Los bloques abiertos presentan un tipo de monómero; los bloques sólidos representan un segundo tipo de monómero.

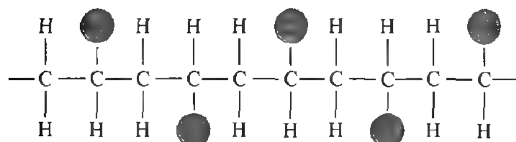
en los polímeros *isotácticos*, en tanto que la disposición de los átomos es aleatoria en los polímeros *atácticos* (figura 15-30).

La estructura atáctica, que es la menos regular y la menos previsible, tiende a generar un empaquetamiento pobre, poca densidad, bajas resistencias y rigidez, y mala resistencia al calor o al ataque químico. Los polímeros atácticos tienen más probabilidades de presentar una estructura amorfa con una temperatura de transición vítrea alta. Un buen ejemplo de la importancia de la tacticidad ocurre en el polipropileno. El polipropileno atáctico es un polímero amorfo en forma de cera, con malas propiedades mecánicas, en tanto que el polipropileno isotáctico puede cristalizarse y es uno de los polímeros comerciales de uso más extendido.

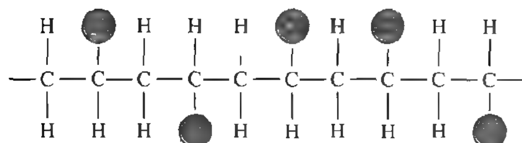
Cristalización y deformación Como se ha visto anteriormente, promover la cristalización del polímero también ayuda a incrementar su densidad, su resistencia al ataque químico y sus propiedades mecánicas, incluso a temperaturas más altas; todo lo anterior debido a una unión más fuerte entre cadenas. Además, la deformación endereza y alinea las cadenas, produ-



(a)



(b)



(c)

FIGURA 15-30 Tres posibles arreglos de monómeros no simétricos: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.

ciendo una orientación preferencial. La deformación de un polímero se utiliza para producir fibras con propiedades mecánicas en la dirección de la fibra que exceden a las de muchos metales y materiales cerámicos.

Mezclas y aleaciones Es posible mejorar las propiedades mecánicas de muchos termoplásticos mediante mezclas y aleaciones. Al mezclar un elastómero no miscible con el termoplástico, se produce un polímero de dos fases, como en el ABS. El elastómero no se introduce en la estructura como un copolímero, pero en cambio contribuye a absorber energía y a mejorar la tenacidad. Los policarbonatos utilizados para producir cabinas transparentes de aeronaves son endurecidos de esta manera mediante elastómeros.

EJEMPLO 15-12

Compare las propiedades mecánicas del polietileno LD, del polietileno HD, del cloruro de polivinilo, del polipropileno y del poliestireno, y explique las diferencias en función de su estructura.

SOLUCIÓN

Obsérvese la resistencia máxima a la tensión y el módulo de elasticidad correspondiente a cada polímero.

Polímero	Resistencia a la tensión (psi)	Módulo de elasticidad (ksi)	Estructura
Polietileno LD	3000	40	Altamente ramificado, estructura amorfa con monómeros simétricos.
Polietileno HD	5500	180	Estructura amorfa con monómeros simétricos pero muy poca ramificación
Polipropileno	6000	220	Estructura amorfa con pequeños grupos laterales de metilo
Poliestireno	8000	450	Estructura amorfa con grupos laterales de benceno
Cloruro de polivinilo	9000	600	Estructura amorfa con grandes átomos de cloro como grupos laterales

Se puede concluir que:

1. La ramificación, que reduce la densidad y el empaquetamiento de las cadenas, disminuye las propiedades mecánicas del polietileno.
2. La adición a la cadena de átomos o de grupos de átomos distintos al hidrógeno incrementa la resistencia y la rigidez. El grupo metilo en el polipropileno consigue alguna mejoría, el anillo de benceno del estireno proporciona mejores propiedades y el átomo de cloro en el cloruro de polivinilo aporta un gran incremento en propiedades.

15-9 Elastómeros (hules)

Un cierto número de polímeros lineales naturales y sintéticos conocidos como *elastómeros* presentan gran cantidad de deformación elástica al aplicarles una fuerza. Bandas elásticas, llantas de automóviles, empaques en forma de anillos en O, mangueras y aislamiento para conductores eléctricos son usos comunes de estos materiales.

Isómeros geométricos Algunos monómeros, con estructuras diferentes aunque tengan una misma composición, se conocen como **isómeros geométricos**. El isopreno o caucho natural es un ejemplo importante (figura 15-31). El monómero incluye dos enlaces dobles entre átomos de carbono; este tipo de monómero se conoce como un **dieno**. La polimerización ocurre al romper los dos enlaces dobles, creando en el centro de la molécula un enlace doble nuevo y sitios activos en ambos extremos.

En la forma *trans* del isopreno, el átomo de hidrógeno y el grupo metilo en el centro de la unidad de repetición se localizan en lados opuestos del enlace doble recién formado. Este arreglo forma cadenas relativamente rectas; el polímero cristalino forma un polímero rígido duro, que se llama *gutapercha*.

Sin embargo, en la forma *cis*, el átomo de hidrógeno y el grupo metilo se localizan en el mismo lado del enlace doble. Esta geometría diferente hace que las cadenas poliméricas se desarrollen con una estructura altamente enroscada, evitando una gran compactación y gene-

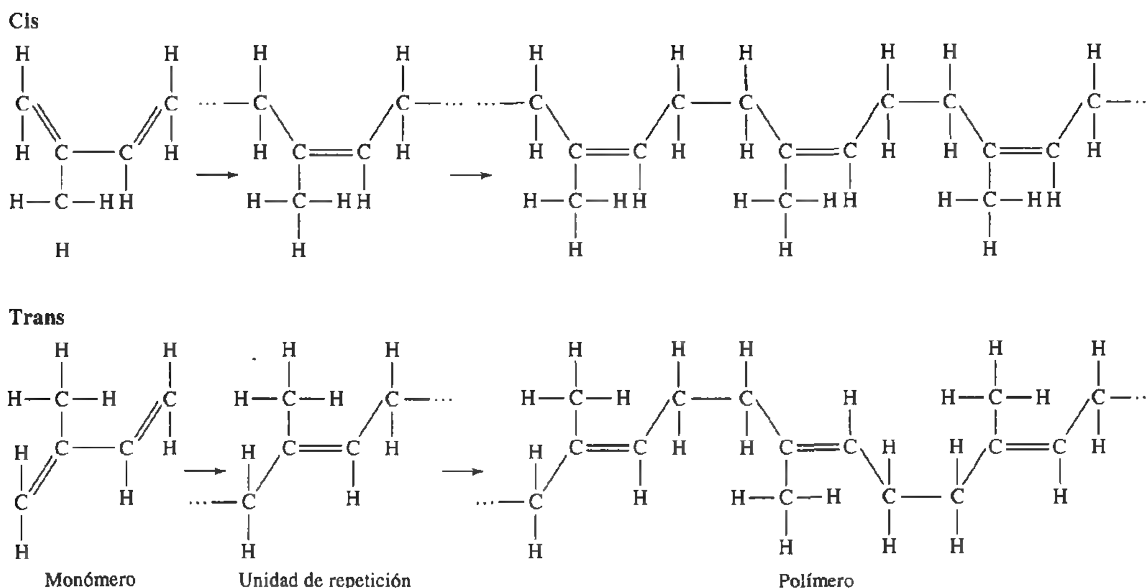


FIGURA 15-31 Estructuras *cis* y *trans* del isopreno.

rando un polímero cauchótico amorfo. Si al cis isopreno se le aplica un esfuerzo, el polímero se comporta de manera viscoelástica. Las cadenas se desenroscan y los enlaces se estiran produciendo una deformación elástica, pero las cadenas también se deslizan entre sí, produciendo una deformación plástica no recuperable. El polímero se comporta como un termoplástico en vez de elastómero (figura 15-32).

Enlaces cruzados Se puede evitar la deformación plástica viscosa y al mismo tiempo mantener una gran deformación elástica mediante **enlaces cruzados** de las cadenas. La **vulcanización,**

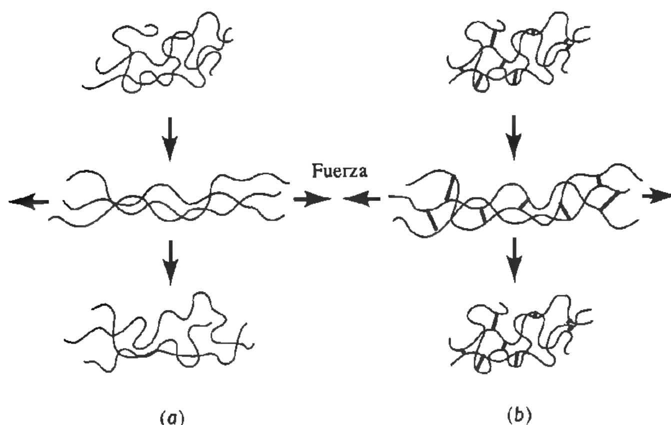


FIGURA 15-32 (a) Cuando un elastómero no contiene enlaces cruzados, la aplicación de una fuerza causa a la vez deformación elástica y plástica; una vez removida la carga, el elastómero queda permanentemente deformado. (b) Cuando existen enlaces cruzados, el elastómero quizá puede sufrir una deformación elástica grande; sin embargo, al eliminar la carga, el elastómero vuelve a su forma original.

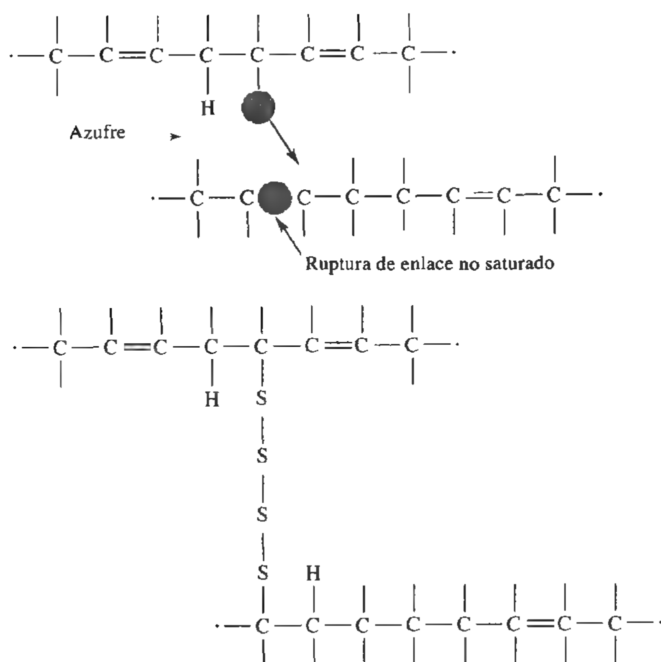


FIGURA 15-33 Enlaces cruzados en las cadenas de poliisopreno, que pueden formarse al introducir cadenas de átomos de azufre. Los sitios de fijación de las cadenas de azufre aparecen mediante el reacomodo o pérdida de un átomo de hidrógeno, o por ruptura de un enlace no saturado.

que utiliza átomos de azufre es un método común para formar enlaces cruzados. La figura 15-33 describe la forma en que se pueden enlazar cadenas de polímeros mediante tiras de átomos de azufre, al procesar el material y conformarlos a temperaturas de aproximadamente 120 a 180°C. Los pasos de la formación de enlaces cruzados pueden incluir el reacomodo de un átomo de hidrógeno y el remplazo de uno o más de los enlaces dobles por enlaces sencillos. El proceso de ligadura no es reversible. En consecuencia, el elastómero no es fácilmente reciclable.

La curva esfuerzo deformación de un elastómero aparece en la figura 15-34. Toda la curva representa deformación elástica; por lo que los elastómeros presentan un comportamiento elástico no lineal. Inicialmente, se reduce el módulo de elasticidad por el desenroscado de las cadenas. Sin embargo, una vez extendidas las cadenas, ocurre deformación elástica adicional al estirarse los enlaces, con un módulo de elasticidad más elevado.

La elasticidad del caucho se determina mediante el número de enlaces cruzados, o la cantidad de azufre agregada al material. Bajas adiciones de azufre dejan al caucho blando y flexible, como en las bandas elásticas y los guantes de hule. Si se incrementa el contenido de azufre, se limita el desenroscado de cadenas y el caucho se hace más duro, más rígido y más frágil, como el que se utiliza en los montajes de motor. Típicamente, se agrega del 0.5 al 5 por ciento de azufre para formar en los elastómeros los enlaces cruzados.

Elastómeros típicos Los elastómeros, que son polímeros amorfos, no se cristalizan fácilmente durante su proceso. Tienen una baja temperatura de transición vítrea y las cadenas se pueden deformar elásticamente con facilidad al aplicar una fuerza. Los elastómeros típicos (tablas 15-9 y 15-10) cumplen con estos requisitos.

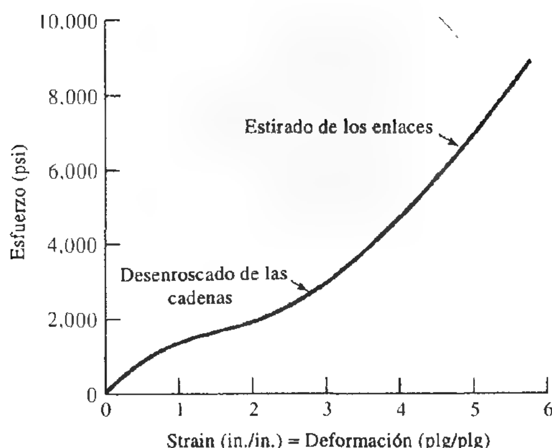


FIGURA 15-34 Curva esfuerzo-deformación de un elastómero. Casi toda la deformación es elástica; por tanto, el módulo de elasticidad varía conforme cambia la deformación.

El poliisopreno es un caucho natural. El policloropreno o neopreno es un material común para mangueras y aislamientos eléctricos. Muchos de los elastómeros sintéticos de importancia son copolímeros. El caucho de butadienoestireno (BS), que también es uno de los componentes del ABS (figura 15-28) se utiliza en llantas de automóvil. Otros elastómeros importantes son las siliconas, que se basan en cadenas compuestas de átomos de silicio y oxígeno. Los cauchos de silicón proporcionan resistencia a altas temperaturas, permitiendo usar el elastómero a temperaturas tan altas como 315°C.

Elastómeros termoplásticos Los **elastómeros termoplásticos** (TPE) son un grupo especial de polímeros, que no se basan en los enlaces cruzados para producir gran cantidad de deformación elástica. La figura 15-35 muestra la estructura de un copolímero de bloque estireno butadieno, diseñado de tal forma que las unidades de repetición del estireno están localizadas sólo en los extremos de las cadenas. Aproximadamente, el 25 por ciento de la cadena está compuesta de estireno. Los extremos de estireno de varias cadenas forman dominios de forma esférica. El estireno tiene una alta temperatura de transición vítrea; en consecuencia, los dominios son resistentes y rígidos, y mantienen las cadenas fuertemente unidas. Las áreas cauchóticas que contienen unidades de repetición de butadieno están localizadas entre los dominios de estireno; estas porciones del polímero tienen una temperatura de transición vítrea por abajo de la temperatura ambiente y, por tanto, se comportan de una manera blanda y cauchótica. La deformación elástica ocurre mediante el movimiento recuperable de las cadenas; sin embargo, a temperaturas normales los dominios de estireno evitan el deslizamiento de las cadenas.

Los copolímeros en bloque de estireno butadieno difieren del caucho BS analizado anteriormente, en que no son necesarios los enlaces cruzados de los monómeros de butadieno y de hecho no son ni siquiera deseables. Al aplicar calor al elastómero termoplástico, el estireno se calienta por arriba de la temperatura de transición vítrea, se destruyen los dominios y el polímero se deforma de manera viscosa, esto es, se comporta como cualquier otro termoplástico, haciendo que su fabricación resulte muy fácil. Al enfriarse el polímero, se vuelven a formar los dominios y el material regresa a sus características de elastómero. En consecuencia, los elastómeros termoplásticos se comportan como termoplásticos ordinarios a temperaturas elevadas y como elastómeros a temperaturas bajas. Este comportamiento también permite que los elastómeros termoplásticos se puedan reciclar con mayor facilidad que los convencionales.

TABLA 15-9 Unidades de repetición y aplicaciones de elastómeros seleccionados

Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Poliisopreno	$\cdots-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-\cdots$	Llantas
Polibutadieno	$\cdots-CH_2-CH=CH-CH_2-\cdots$	Llantas industriales, montajes contra vibración
Poliisobutileno	$\cdots-CH_2-C(CH_3)_2-\cdots$	Tubería, aislamiento, recubrimientos
Policloropreno (neopreno)	$\cdots-CH_2-CCl=CH-CH_2-\cdots$	Mangueras, vainas para cable
Butadieno-estireno (caucho BS o SBR)	$\cdots-[CH_2-CH=CH-CH_2]_n-CH_2-CH(C_6H_5)-\cdots$	Llantas
Butadieno-acrilonitrilo	$\cdots-[CH_2-CH=CH-CH_2]_n-CH_2-CH(C\equiv N)-\cdots$	Juntas, mangueras para combustible
Silicona	$\cdots-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-\cdots$	Juntas, sellos

TABLA 15-10 Propiedades de elastómeros seleccionados

	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Densidad (g/cm³)
Poliisopreno	3000	800	0.93
Polibutadieno	3500		0.94
Poliisobutileno	4000	350	0.92
Policloropreno (neopreno)	3500	800	1.24
Butadieno estireno (caucho BS o SBR)	3000	2000	1.0
Butadieno-acrilonitrilo	700	400	1.0
Silicona	1000	700	1.5
Elastómero termoplástico	5000	1300	1.06

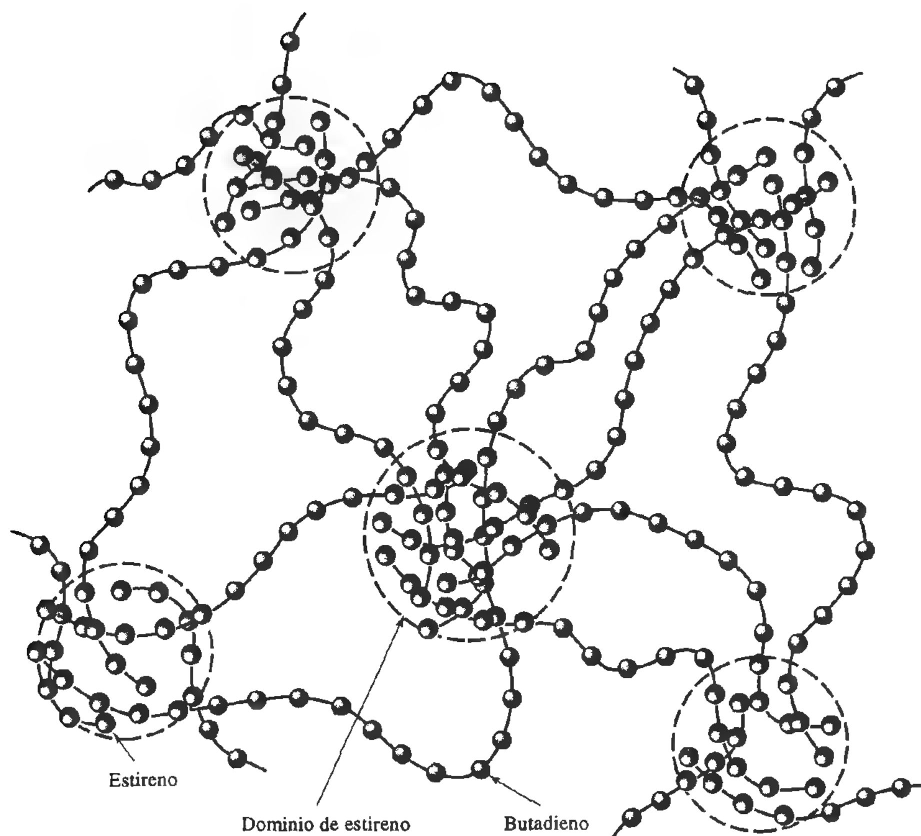


FIGURA 15-35 Estructura del copolímero SB en un elastómero termoplástico. La naturaleza vítrea de los dominios de estireno le dan un comportamiento elástico, sin enlaces cruzados del butadieno.

15-10 Polímeros termoestables

Los termoestables son cadenas de polímeros con enlaces altamente cruzados, que forman una estructura de red tridimensional. Ya que las cadenas no pueden girar ni deslizarse, estos polímeros poseen buena resistencia, rigidez y dureza. Sin embargo, también tienen bajas ductilidad y propiedades al impacto y una alta temperatura de transición vítrea. En un ensayo a la tensión, los polímeros termoestables presentan el mismo comportamiento de los metales o los cerámicos frágiles.

Los polímeros termoestables a menudo se inician como cadenas lineales. Dependiendo del tipo de unidades de repetición y del grado de polimerización, el polímero inicial puede ser un sólido o una resina líquida; en algunos casos, ésta se utiliza en dos o tres partes (como en el caso de los dos recipientes de cemento epóxico de uso común). El calor, la presión, la mezcla de las varias resinas u otros métodos, inician la formación de enlaces cruzados. Este proceso no es reversible: una vez formado, no es posible reutilizar o reciclar de manera conveniente el termoestable.

Los grupos funcionales para varios polímeros termoestables comunes se resumen en la tabla 15-11 y sus propiedades representativas en la tabla 15-12.

Fenólicos Los fenólicos, que son los termoestables de uso más común, se utilizan frecuentemente como adhesivos, recubrimientos, laminados y componentes moldeados para aplicaciones eléctricas o de motores. La baquelita es uno de los termoestables fenólicos más usual.

Una reacción de condensación que une las moléculas de fenol y de formaldehído producen la resina inicial fenólica lineal (figura 15-36). El átomo de oxígeno en la molécula de formaldehído reacciona con un átomo de hidrógeno en cada una de dos moléculas de fenol, liberándose agua

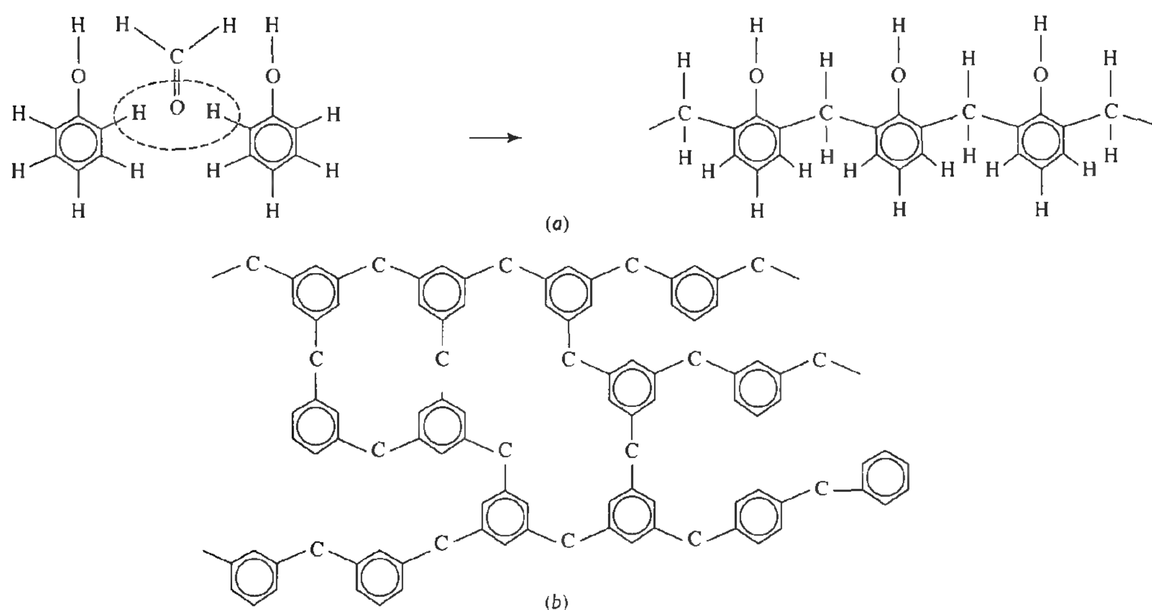


FIGURA 15-36 Estructura de un fenólico. En (a) dos anillos de fenol se unen por una reacción de condensación por medio de una molécula de formaldehído. Finalmente, se forma una cadena lineal. En (b) el formaldehído en exceso sirve como agente de formación de enlaces cruzados, produciendo una red de polímero termoestable.

TABLA 15-11 Unidades funcionales y aplicaciones de termoestables seleccionados

Polímero	Unidades funcionales	Aplicaciones típicas
Fenólicos	C_6H_5OH (anillo bencénico con H y O—H)	Adhesivos, recubrimientos laminados
Aminas	$H_2N—C(=O)—NH_2$ Urea	Adhesivos, utensilios de cocina, moldes eléctricos
Poliésteres	···—O—C(=O)—CH=CH—C(=O)—O—···	Moldes eléctricos, laminados decorativos, *matriz* en compuestos reforzados con fibra de vidrio
Epóxicos	H_2C(—O—)C—R—C(—O—)CH_2	Adhesivos, moldes eléctricos, matrices para materiales compuestos
Uretanos	···—O—C(=O)—NH—R—NH—C(=O)—O—···	Fibras, recubrimientos, espumas, aislamiento
Silicona	···—Si(CH_3)(O—)—O—Si(CH_3)—O—···	Adhesivos, juntas, selladores

TABLA 15-12 Propiedades de polímeros termoestables típicos

	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad (psi)	Densidad (g/cm³)
Fenólicos	9,000	2	1300	1.27
Aminas	10,000	1	1600	1.50
Poliésteres	13,000	3	650	1.28
Epóxicos	15,000	6	500	1.25
Uretanos	10,000	6		1.30
Siliconas	4,000	0	1200	1.55

como subproducto. Acto seguido, las dos moléculas de fenol se unen mediante el átomo de carbono restante en el formaldehído.

Este proceso continúa, hasta que se forma una cadena lineal de fenol formaldehído. Sin embargo, el fenol es trifuncional; una vez formada la cadena, en cada anillo de fenol existe un tercer sitio para el enlace cruzado con cadenas adyacentes.

Aminas Las aminorresinas, producidas por combinación de urea o monómeros de melamina con formaldehído son similares a las fenólicas. Los monómeros se unen mediante un enlace de formaldehído para producir cadenas lineales. El formaldehído excedente proporciona los enlaces cruzados necesarios para generar polímeros fuertes y rígidos, adecuados para usos como adhesivos, laminados y material de moldeo para utensilios de cocina, y equipo eléctrico como cortacircuitos, interruptores, contactos o placas de pared.

Uretanos Dependiendo del grado de enlaces cruzados, los uretanos se comportan como polímeros termoestables, como polímeros termoplásticos o como elastómeros. Estos polímeros encuentran aplicaciones como fibras, recubrimientos y espumas para muebles, colchones y aislamientos.

Poliésteres Los poliésteres forman cadenas de moléculas de ácido y alcohol mediante una reacción de condensación, dando como subproducto agua. Cuando estas cadenas contienen enlaces no saturados, una molécula de estireno puede proporcionar el enlace cruzado. Los poliésteres se utilizan como material para moldes o para vaciado en una diversidad de aplicaciones eléctricas, laminados decorativos, lanchas y equipo marino, y como matriz de materiales compuestos, como la fibra de vidrio.

Epóxicos Los epóxicos son polímeros termoestables, formados por moléculas que contienen un anillo cerrado C—O—C. Durante la polimerización, los anillos C—O—C se abren y los enlaces se reacomodan para unir las moléculas (figura 15-37). El más común de los epóxicos comerciales se basa en el bisfenol A, al cual se le han agregado dos unidades epóxido. Estas moléculas se polimerizan para producir cadenas y a continuación se les hace reaccionar con agentes que aceleran el curado, que proporcionan los enlaces cruzados.

Los epóxicos se utilizan como adhesivos; partes moldeadas rígidas para aplicaciones eléctricas; componentes automotores; tableros de circuitos; artículos deportivos y como matriz para materiales compuestos de alto rendimiento, reforzados con fibra para uso aerospacial.

Poliimidas Las poliimidas presentan una estructura en anillo que contiene un átomo de nitrógeno. Un grupo especial, las bismaleimidas (BMI) son importantes en las industrias de aeronaves y aerospacial. Pueden operar de manera continua a temperaturas de 175°C y no se descomponen hasta llegar a los 460°C.

Interpenetración de redes de polímeros Se pueden producir algunos materiales poliméricos especiales, cuando las cadenas lineales termoplásticas se entretejen a través de una estructura termoestable, formando **redes de polímeros interpenetrantes**. Por ejemplo, se pueden introducir cadenas de nylon, de acetal y de polipropileno en un termoestable de silicón con enlaces cruzados. En sistemas más avanzados, se pueden producir dos marcos estructurales termoestables interpenetrantes.

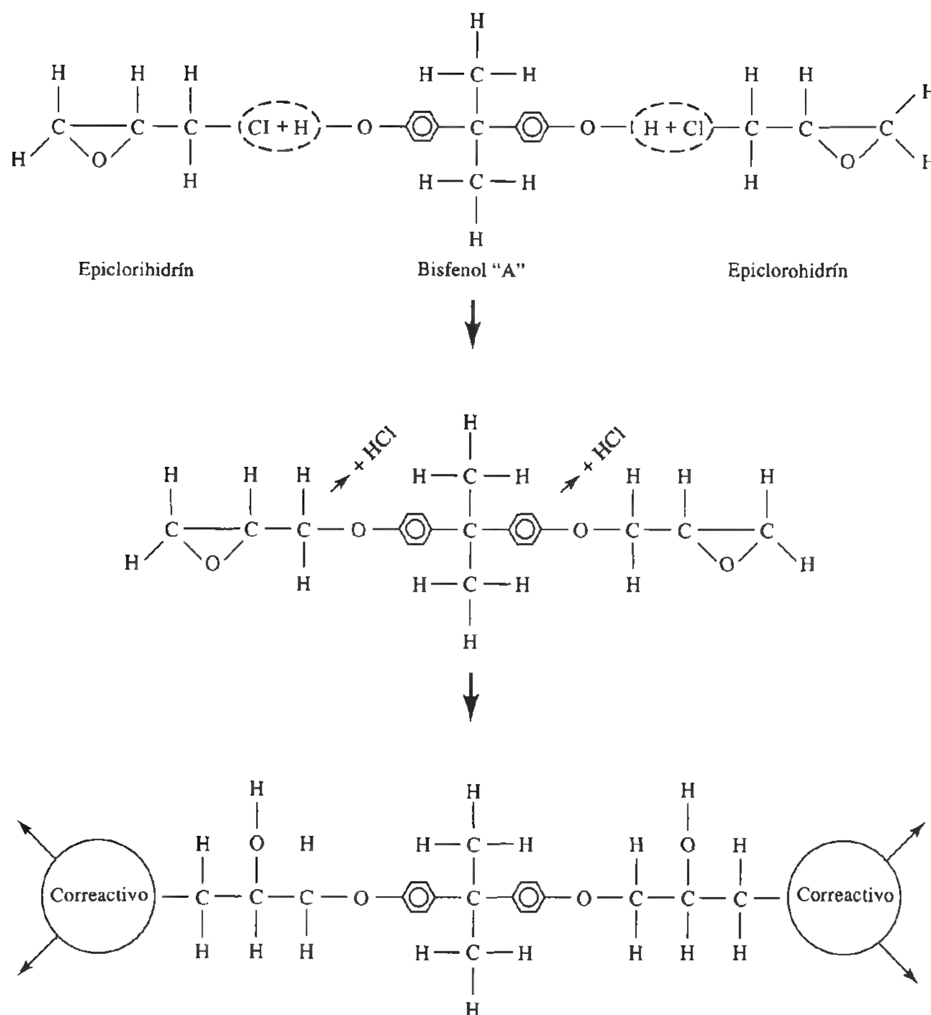


FIGURA 15-37 Un tipo de epóxico se prepara combinando bisfenol A con epiclorohidrín (resultando en la formación de HCl como subproducto) para producir la resina epóxica. En presencia de un correactivo trifuncional, los anillos se abren y el polímero se extiende en dos direcciones.

15-11 Adhesivos

Los adhesivos son polímeros que se utilizan para unir otros polímeros, metales, materiales cerámicos, compuestos o combinaciones de todos los anteriores. Los adhesivos se utilizan para una diversidad de aplicaciones. Entre ellos, los más críticos son los "adhesivos estructurales" utilizados en la industria automotriz, aerospacial, de aparatos domésticos, electrónica, de la construcción y de artículos deportivos.

Adhesivos químicamente reactivos Estos adhesivos incluyen a los poliuretanos, epóxicos, siliconas, fenólicos, anaeróbicos y poliimidas. Sistemas de un solo componente están

formados por una sola resina polimérica, que se cura por exposición a la humedad, al calor, o en caso de los anaeróbicos, a la ausencia de oxígeno. Los sistemas de dos componentes (como los epóxicos) se curan al combinarse dos resinas.

Adhesivos por evaporación o por difusión El adhesivo se disuelve, ya sea en un solvente orgánico o en agua, y se aplica a las superficies a unir. Al evaporarse el portador, el polímero restante proporciona la unión. Los adhesivos a base de agua son los preferidos, tanto por la seguridad que representan, como desde el punto de vista ecológico. El polímero puede estar totalmente disuelto en agua, o puede estar formado de látex, es decir, como una dispersión estable del polímero en el agua. Es común el uso de una amplia variedad de elastómeros, vinilos y acrílicos.

Adhesivos de fusión por calor Estos polímeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos se funden al calentarse. Al enfriarse, el polímero se solidifica, uniendo los materiales. Las temperaturas de fusión típicas de los adhesivos de fusión por calor comerciales son de aproximadamente 80 a 110°C, lo que limita su uso a temperaturas elevadas. Las poliamidas y los poliésteres, que pertenecen a este grupo de adhesivos son de alto rendimiento y, por tanto, se pueden utilizar hasta los 200°C.

Adhesivos sensibles a la presión Estos adhesivos son principalmente elastómeros o copolímeros de elastómero que se producen en forma de película o de recubrimiento. Se requiere de presión para que el polímero se adhiera al sustrato y se utilizan para producir cintas aislantes eléctricas y de empaque, etiquetas, losetas de piso, recubrimientos para muros y películas texturizadas imitación madera.

Adhesivos conductores Un adhesivo polimérico puede contener un material de relleno como escamas o polvos de plata, cobre o aluminio, para proporcionar conductividad eléctrica y térmica. En algunos casos, se desea una buena conductividad térmica pero no eléctrica; el relleno para conseguir esta combinación de propiedades generalmente es de alúmina, berilia, nitruro de boro y sílice.

15-12 Aditivos de los polímeros

La mayor parte de los polímeros contienen aditivos, que les proporcionan características especiales.

Rellenos Los rellenos se agregan para varios fines. Uno de los ejemplos más conocidos es la adición de negro de humo al caucho, para conseguir la resistencia y la resistencia al desgaste de las llantas. Algunos rellenos, como las fibras cortas o escamas de materiales inorgánicos mejoran las propiedades mecánicas del polímero. Otros, que se llaman **extensores** permiten que se produzcan grandes volúmenes de material polimérico con muy poca resina, reduciendo así el costo. El carbonato de calcio, el sílice, el talco y la arcilla son extensores de uso frecuente.

Pigmentos Utilizados para producir colores en polímeros y pinturas, los pigmentos son partículas finamente molidas como el TiO_2, que quedan uniformemente dispersas en el polímero.

Estabilizadores Los estabilizadores impiden el deterioro del polímero debido a efectos del entorno. Los estabilizadores térmicos se requieren para el proceso del cloruro del polivinilo; de lo contrario, pudieran eliminarse átomos de hidrógeno y cloro en forma de ácido hidroclorídrico.

haciendo frágil al polímero. Los estabilizadores también impiden el deterioro de los polímeros debido a la radiación ultravioleta.

Agentes antiestáticos La mayoría de los polímeros, puesto que son malos conductores, acumulan carga por electricidad estática. Los agentes antiestáticos atraen la humedad del aire hacia la superficie del polímero, mejorando la conductividad superficial del mismo y reduciendo la probabilidad de chispas o descargas.

Retardantes de llama Dado que se trata de materiales orgánicos, la mayoría de los polímeros son inflamables. Aditivos conteniendo cloro, bromo, fósforo o sales metálicas reducen la probabilidad de que ocurra o se extienda la combustión.

Plastificantes Moléculas o cadenas de bajo peso molecular, conocidas como **plastificantes** reducen la temperatura de transición vítrea, proporcionando lubricación interna y mejorando las características de conformado del polímero. Los plastificantes son de particular importancia para el cloruro de polivinilo, que tiene una temperatura de transición vítrea muy por encima de la temperatura ambiente.

Reforzantes La resistencia y rigidez de los polímeros se mejora al introducir filamentos de vidrio, polímeros o grafito como reforzantes. Por ejemplo, la fibra de vidrio está hecha de filamentos cortos de vidrio en una matriz de polímero.

15-13 Conformado de los polímeros

Hay varios métodos para producir formas con polímeros, incluyendo el moldeo, la extrusión y la fabricación de películas y fibras. Las técnicas que se utilizan para conformar polímeros dependen en gran medida de la naturaleza del mismo, en particular si es termoplástico o termoestable. Los procesos típicos se muestran de la figura 15-38 a la 15-40.

La mayoría de las técnicas son utilizadas para conformar los polímeros termoplásticos. El polímero es calentado a una temperatura cercana o superior a la temperatura de fusión, de tal manera que se haga plástico o líquido. Entonces, es vaciado o inyectado en un molde para producir la forma deseada. Los elastómeros termoplásticos se pueden conformar de la misma manera. En estos procesos, el material de desecho puede reciclarse fácilmente, minimizando así el desperdicio.

Para los polímeros termoestables se utilizan pocas técnicas de conformado, ya que una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados, ya no se pueden conformar más. Después de la vulcañización, los elastómeros tampoco pueden ser conformados adicionalmente. En estos casos, el material de desecho no puede ser reciclado.

Extrusión Un mecanismo de tornillo empuja al termoplástico caliente a través de un dado abierto, que produce formas sólidas, películas, tubos e incluso bolsas de plástico. En la figura 15-39 aparece un proceso especial de extrusión para la producción de películas. La extrusión puede utilizarse para recubrir conductores y cables, ya sea con termoplásticos o con elastómeros.

Moldeo por soplado Una forma hueca de termoplástico, conocida como **preforma,** es introducida en un molde y mediante la presión de un gas se expande hacia las paredes del molde. Este proceso es utilizado para producir botellas de plástico, recipientes, tanques para combustible automotriz y otras formas huecas.

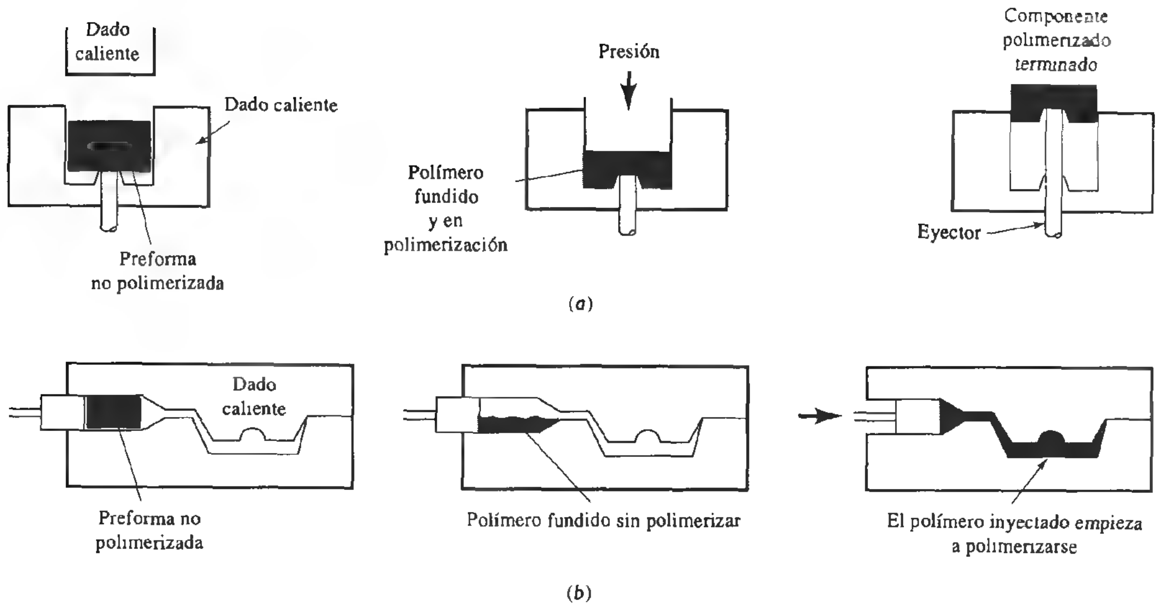


FIGURA 15-38 Procesos típicos de conformado de polímeros termoestables: (a) moldeo por compresión y (b) moldeo por transferencia.

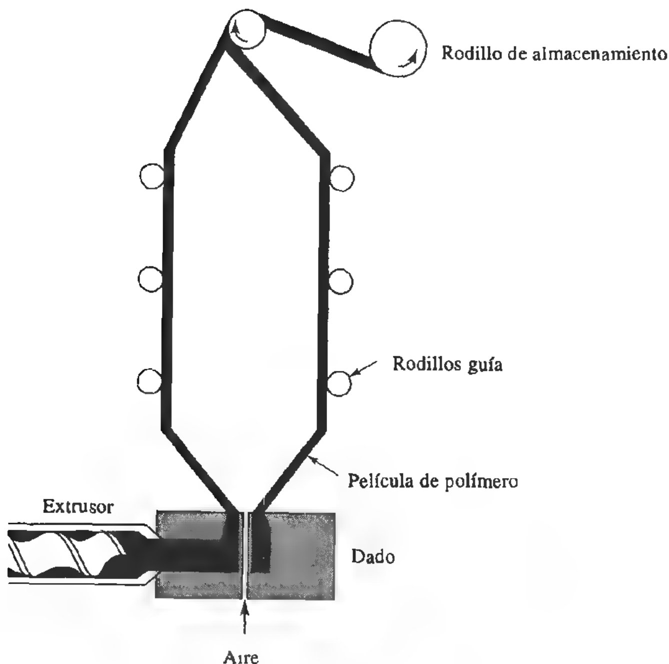


FIGURA 15-39 Técnica mediante la cual se pueden producir películas de polímero. La película se extruye en forma de bolsa, la cual es separada con aire a presión, mientras el polímero se enfría.

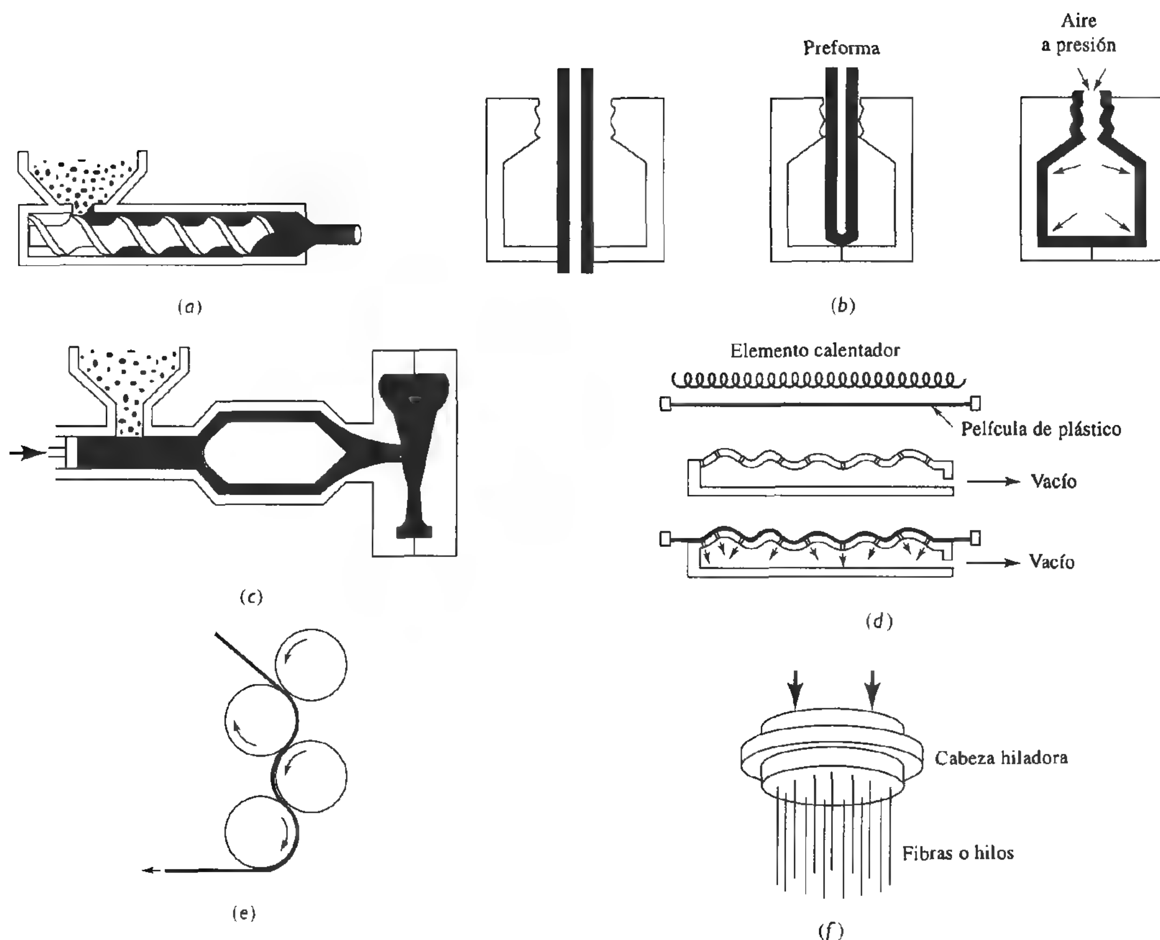


FIGURA 15-40 Procesos típicos de conformado para polímeros termoplásticos: (a) extrusión, (b) moldeado por soplado, (c) moldeado por inyección, (d) termoformado, (e) calandrado y (f) hilado.

Moldeo por inyección Los termoplásticos que se calientan por encima de la temperatura de fusión pueden ser forzados a entrar en un molde cerrado para producir una pieza. Este proceso es similar al moldeo por fundición a presión de los metales. Un émbolo o algún mecanismo especial de tornillo presiona para obligar al polímero caliente a entrar en el dado. Una amplia variedad de productos, como vasos, peines, engranes y botes de basura se pueden producir de esta manera.

Termoformado Las hojas de polímero termoplástico que son calentadas hasta llegar a la región plástica se pueden conformar sobre un dado para producir diversos productos, tales como cartones para huevo y paneles decorativos. El conformado se puede efectuar utilizando dados, vacío y aire a presión.

Calandrado En una calandra se vierte plástico fundido en un juego de rodillos con una pequeña separación. Los rodillos, que pudieran estar grabados con algún dibujo, presionan al

material y forman una hoja delgada del polímero, a menudo cloruro de polivinilo. Productos típicos de este método incluyen losetas de vinilo para piso y cortinas para regadera.

Hilado Se pueden producir filamentos, fibras e hilos mediante el hilado. El polímero termoplástico fundido se empuja a través de un dado, que contiene muchas perforaciones pequeñas. El dado, conocido como **hilador** puede girar y producir un hilado. En algunos materiales, incluyendo el nylon, la fibra puede ser posteriormente estirada para alinear las cadenas a fin de que queden paralelas al eje de la fibra; este proceso incrementa su resistencia.

Colado Muchos polímeros se pueden colar en moldes dejando que se solidifiquen. Los moldes pueden ser placas de vidrio, para producir hojas de plástico gruesas, o bandas de acero inoxidables para colado continuo de hojas más delgadas. Un proceso especial de colado es el *moldeo centrífugo*, en el cual el polímero fundido se vacía en un molde que gira sobre dos ejes. La acción centrífuga empuja al polímero contra las paredes del molde, produciendo una forma delgada como el techo de un remolque para acampar.

Moldeo por compresión Las piezas termoestables frecuentemente se forman mediante la colocación del material sólido en un dado caliente antes de la formación de los enlaces cruzados. La aplicación de altas presiones y temperaturas hace que el polímero se funda, llene el dado y de inmediato se empiece a endurecer. Con este proceso se pueden producir pequeñas carcazas eléctricas, así como defensas, cofres y paneles laterales para automóviles.

Moldeo por transferencia En el moldeo por transferencia de polímeros termoestables se utiliza una doble cámara. El polímero en una de las cámaras es calentado a presión. Una vez fundido se inyecta en la cavidad del dado adyacente. Este proceso permite que algunas de las ventajas del moldeo por inyección puedan ser usadas con polímeros termoestables.

Moldeo de inyección por reacción (RIM) Los polímeros termoestables en forma de resina líquida, primero se inyectan en una mezcladora y a continuación directamente en un molde caliente para producir una forma. El conformado y curado ocurren de manera simultánea dentro del molde. En el moldeo reforzado de inyección por reacción (RRIM), un material reforzante, en forma de partículas o fibras cortas se introduce en la cavidad del molde y es impregnado por las resinas líquidas, para producir un compuesto.

Espumas Se pueden producir productos de poliestireno, uretano, polimetilmetacrilato y otros polímeros que finalmente contengan espacios huecos. El polímero se produce en pequeñas bolitas que frecuentemente contienen un agente espumante, que al ser calentado se descompondrá generando nitrógeno, bióxido de carbono, pentano o algún otro gas. Durante este proceso de preexpansión, las bolitas aumentan de diámetro tanto como 50 veces y se hacen huecas. A continuación, las bolitas preexpandidas se inyectan dentro de un dado, para fundirlas y unirlas a fin de formar productos excepcionalmente ligeros, con densidades de sólo 0.02 g/cm^3. Los vasos, empaques y aislamientos de poliestireno expandido (incluyendo styrofoam), son algunas de las aplicaciones para las espumas.

RESUMEN

Los polímeros son moléculas grandes, de alto peso molecular, producidos al unir moléculas más pequeñas, que se conocen como monómeros. Comparados con la mayoría de los metales y de los cerámicos, los polímeros tienen baja resistencia, rigidez y temperatura de fusión; sin embargo poseen baja densidad y buena resistencia química.

- Los polímeros termoplásticos son cadenas lineales, que permiten conformar fácilmente el material en formas útiles, con buena ductilidad, y que se puedan reciclar de manera económica. Los termoplásticos pueden tener una estructura amorfa, que les dé baja resistencia y buena ductilidad, siempre y cuando la temperatura ambiente esté por arriba de su temperatura de transición vítrea. Los polímeros son más rígidos y frágiles cuando la temperatura cae por debajo de la transición vítrea. Muchos termoplásticos también se cristalizan parcialmente, incrementando así su resistencia.

  Las cadenas termoplásticas se pueden hacer más rígidas y resistentes utilizando monómeros no simétricos, que incrementan la resistencia de las uniones entre cadenas y que dificultan que las cadenas se desenmarañen al aplicarles un esfuerzo. Además, muchos monómeros producen cadenas más rígidas que contienen átomos o grupos de átomos distintos al carbono; esta estructura también produce termoplásticos de alta resistencia.
- Los elastómeros son cadenas poliméricas lineales que tienen muchos enlaces cruzados. Las uniones con enlace cruzado hacen posible la obtención de deformaciones elásticas muy grandes, sin deformación plástica permanente. Al incrementar el número de enlaces cruzados, se aumenta la rigidez y se reduce la deformación elástica de los elastómeros.
- Los elastómeros termoplásticos contienen características tanto de los termoplásticos como de los elastómeros. A altas temperaturas, estos polímeros se comportan como termoplásticos y se conforman plásticamente; a bajas temperaturas, se comportan como elastómeros.
- Los polímeros termoestables están altamente ligados en una estructura de red tridimensional. Típicamente se encuentran en ellos altas temperaturas de transición vítrea, buena resistencia y comportamiento frágil. Una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados, estos polímeros no se pueden reciclar con facilidad.
- Los procesos de manufactura dependen del comportamiento de los polímeros. Procesos como la extrusión, el moldeo por inyección, el termoformado, el colado, el trefilado y el hilado son posibles debido al comportamiento viscoelástico de los termoplásticos. El comportamiento no reversible de los enlaces cruzados en los polímeros termoestables limita el número de procedimientos para procesarlos, como el moldeo por compresión y el moldeo por transferencia.

GLOSARIO

Aramidas Polímeros de poliamidas que contienen grupos aromáticos de átomos en la cadena lineal.

Copolímero Polímero por adición, producido al unir más de un tipo de monómero.

Dieno Grupo de monómeros que contienen dos enlaces covalentes dobles. Estos monómeros se utilizan a menudo en la producción de elastómeros.

Elastómeros Polímeros que poseen una estructura de cadena altamente retorcida y parcialmente con enlaces cruzados, lo que permite que el polímero tenga una deformación elástica excepcional.

Elastómeros termoplásticos Polímeros que se comportan como termoplásticos a altas temperaturas, pero como elastómeros a bajas temperaturas.

Enlace no saturado Enlace covalente doble, e incluso triple, que une dos átomos de una molécula orgánica. Cuando un solo enlace covalente remplaza el enlace no saturado, puede ocurrir la polimerización.

Enlaces cruzados Unión de cadenas de polímeros para producir un polímero de red tridimensional.

Extensores Aditivos o rellenos de los polímeros, que producen volumen a bajo costo.

Funcionalidad Número de sitios en un monómero en los cuales puede ocurrir la polimerización.

Grado de polimerización Número de monómeros en un polímero.

Hiladora Dado de extrusión que contiene muchas aberturas pequeñas, a través de las cuales se presiona un polímero caliente o fundido, para producir filamentos. Al hacer girar el cabezal hilador se tuercen los filamentos formando un hilado.

Homopolímeros Polímeros por adición, que contienen un solo tipo de monómero.

Isómero geométrico Molécula que tiene la misma composición de una segunda molécula, pero con una estructura diferente.

Microcavidades Se producen en una región deformada plásticamente y localizada en un polímero, y puede llevar a la formación de grietas en el material.

Monómero Molécula a partir de la cual se produce un polímero.

Plastificante Aditivo que, al reducir la temperatura de transición vítrea, mejora la conformabilidad de un polímero.

Preforma Trozo caliente de polímero blando o fundido, que es soplado o conformado a una forma útil.

Polímeros líquidos cristalinos Cadenas de polímeros excepcionalmente rígidas que actúan como varillas rígidas, incluso por encima de su punto de fusión.

Polímeros termoestables Los que tienen muchos enlaces cruzados, para producir una estructura de red muy resistente.

Polímeros termoplásticos Los que se pueden recalentar y volver a fundir varias veces.

Polimerización por adición Proceso mediante el cual se elaboran cadenas de polímeros mediante la adición de monómeros, sin crear subproductos.

Ramificación Fenómeno que ocurre cuando una cadena de polímero separada se une lateralmente con otra.

Reacción de condensación Proceso mediante el cual se elaboran cadenas de polímero mediante una reacción química entre dos o más moléculas, produciendo un subproducto.

Redes de polímero interpenetrantes Estructuras poliméricas, producidas al entremezclar dos estructuras o redes poliméricas distintas.

Reforzantes Aditivos de los polímeros, diseñados para proporcionar una mejoría significativa a su resistencia. Las fibras son refuerzos típicos.

Relajación de esfuerzo Reducción del esfuerzo que actúa sobre un material, durante un periodo a una deformación constante, debido a la deformación viscoelástica.

Tacticidad Término que describe en monómeros no simétricos la posición de los átomos o grupos de átomos en la cadena de polímeros.

Temperatura de deflexión Temperatura a la cual un polímero se deformará en una cierta cantidad bajo una carga estándar.

Temperatura de degradación Temperatura por encima de la cual un polímero se quema, carboniza o descompone.

Temperatura de transición vítrea Temperatura por debajo de la cual el polímero amorfo tiene una estructura vítrea rígida.

Tiempo de relajación Propiedad de un polímero relacionada con la rapidez a la cual ocurre la relajación del esfuerzo.

Unidad de repetición Parte estructural que se repite y a partir de la cual se construye un polímero. También se conoce como *mero.*

Viscoelasticidad Deformación de un polímero por flujo viscoso de las cadenas o segmentos de cadenas, al aplicarles un esfuerzo.

Vulcanización Formación de enlaces cruzados de las cadenas de elastómero al introducir átomos de azufre a temperaturas y presiones elevadas.

PROBLEMAS

15-1 El peso molecular del polimetilmetacrilato (tabla 15-5) es 250,000 g/mol. Si todas las cadenas del polímero tienen la misma longitud, calcule
(a) el grado de polimerización y
(b) el número de cadenas en 1 g del polímero.

15-2 El grado de polimerización de un politetrafluoroetileno (tabla 15-5) es 7500. Si todas las cadenas del polímero tienen la misma longitud, calcule
(a) el peso molecular de las cadenas y
(b) el número total de cadenas en 1000 g del polímero.

15-3 La distancia entre los centros de dos átomos de carbono adyacentes en polímeros lineales es de aproximadamente 0.15 nm. Calcule la longitud de una cadena de polietileno de ultra alto peso molecular, cuyo peso molecular es de 1,000,000 g/mol.

15-4 Una cuerda de polietileno pesa 0.25 lb por pie. Si cada cadena contiene 7000 unidades de repetición, calcule
(a) el número de cadenas de polietileno en una longitud de cuerda de 10 pies y
(b) la longitud total de las cadenas en la cuerda, suponiendo que los átomos de carbono en cada cadena están separados aproximadamente 0.15 nm.

15-5 Suponga que 20 g de peróxido de benzoílo se introducen en 5 kg de un monómero de polipropileno (tabla 15-5). Si el 30% de los grupos iniciadores son eficaces, calcule el grado esperado de polimerización y el peso molecular del polipropileno si
(a) todas las terminaciones de las cadenas ocurren mediante combinación y
(b) todas las terminaciones ocurren por desproporcionación.

15-6 Suponga que se utiliza el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada (H_2O_2) como iniciador para 10 kg de monómero de cloruro de vinilo (tabla 15-5). Muestre esquemáticamente cómo el peróxido de hidrógeno iniciará las cadenas de polímero. Calcule la cantidad de peróxido de hidrógeno que se requiere para producir un grado de polimerización de 4000 (suponiendo que tiene una eficacia del 10%) si
(a) la terminación de las cadenas ocurre por combinación y
(b) si la terminación ocurre por desproporcionación.

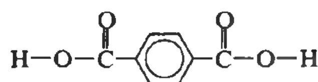
15-7 Un copolímero común se produce al introducir monómeros de etileno y de propileno en la misma cadena. Calcule el peso molecular del polímero producido al utilizar 1 kg de etileno y 3 kg de polipropileno, dando un grado de polimerización de 5000.

15-8 La fórmula del formaldehído es HCHO.
(a) Dibuje la estructura de la molécula de formaldehído y la unidad de repetición.
(b) ¿El formaldehído se polimeriza para producir un polímero acetal mediante el mecanismo de adición o mediante el mecanismo de condensación (tabla 15-8)? Intente dibujar un esquema de la reacción y del polímero de acetal por ambos mecanismos.

15-9 Se desea combinar 5 kg de dimetiltereftalato con etilenglicol para producir poliéster (PET). Calcule
(a) la cantidad de etilenglicol requerido,
(b) la cantidad de subproducto que se generará y
(c) la cantidad de poliéster producido.

15-10 ¿Es de esperarse que el polietileno se polimerice a una velocidad más rápida o más lenta que el polimetilmetacrilato? Explique. ¿Es de esperarse que el polietileno se polimerice a una velocidad más rápida o más lenta que un poliéster? Explique.

15-11 Se desea combinar 10 kg de etilenglicol con ácido tereftálico para producir un poliéster. A continuación se muestra el monómero del ácido tereftálico.
(a) Determine el subproducto de la reacción de condensación y
(b) calcule la cantidad de ácido tereftálico requerido, la cantidad de subproducto generado y la cantidad de poliéster producido.



15-12 Los datos que se dan a continuación se obtuvieron para el polietileno. Determine
(a) el peso promedio del peso molecular y el grado de polimerización y

b) el número promedio del peso molecular y el grado de polimerización.

Rango de peso molecular (g/mol)	f_i	x_i
0-3,000	0.01	0.03
3,000-6,000	0.08	0.10
6,000-9,000	0.19	0.22
9,000-12,000	0.27	0.36
12,000-15,000	0.23	0.19
15,000-18,000	0.11	0.07
18,000-21,000	0.06	0.02
21,000-24,000	0.05	0.01

15-13 El análisis de una muestra de poliacrilonitrilo (tabla 15-5) muestra que existen seis longitudes de cadenas, con las siguientes cantidades de cadenas en cada longitud. Determine
(a) el peso molecular promedio por peso de cadenas y el grado de polimerización y
(b) el peso molecular promedio por números de cadenas y el grado de polimerización.

Número de cadenas	Peso molecular medio de las cadenas (g/mol)
10,000	3,000
18,000	6,000
17,000	9,000
15,000	12,000
9,000	15,000
4,000	18,000

15-14 Explique por qué se preferiría que el peso molecular promedio por número de cadenas de un polímero fuera lo más cercano posible al peso molecular promedio por peso de cadenas.

15-15 Utilizando la tabla 15-2 grafique la relación entre las temperaturas de transición vítrea y las temperaturas de fusión de los polímeros termoplásticos por adición. ¿Cuál es la relación aproximada entre estas dos temperaturas críticas? ¿Siguen los polímeros termoplásticos por condensación y los elastómeros la misma relación?

15-16 Enliste los polímeros por adición de la tabla 15-2 que pudieran resultar buenos candidatos para fabricar la ménsula que sujeta el espejo retrovisor de la parte externa de un automóvil; suponiendo que las temperaturas caen con frecuencia por debajo de cero grados celsius. Explique su elección.

15-17 Con base en la tabla 15-2 ¿cuál de los elastómeros sería el adecuado para utilizarlo como junta en una bomba para CO_2 líquido a −78°C? Explique.

15-18 ¿Cómo se comparan las temperaturas de transición vítrea del polietileno, del polipropileno y del polimetilmetacrilato? Explique sus diferencias con base en la estructura de los monómeros.

15-19 ¿Cuáles de los polímeros por adición de la tabla 15-2 se utilizan en su estado cauchótico a temperatura ambiente? ¿Cómo se espera que estas condiciones afecten sus propiedades mecánicas, en comparación con las de los polímeros por adición?

15-20 La densidad del polipropileno es de aproximadamente 0.89 g/cm³. Determine el número de unidades de repetición de polipropileno en cada celda unitaria de polipropileno cristalino.

15-21 La densidad del cloruro de polivinilo es de aproximadamente 1.4 g/cm³. Determine el número de unidades de repetición del cloruro de vinilo, los átomos de hidrógeno, los átomos de cloro y los átomos de carbono en cada celda unitaria de PVC cristalino.

15-22 Una muestra de polietileno tiene una densidad de 0.97 g/cm³. Calcule el porcentaje de cristalinidad de la muestra. ¿Es de esperarse que la estructura de esta muestra tenga una cantidad grande o pequeña de ramificaciones? Explique.

15-23 Se espera que el cloruro de polivinilo amorfo tenga una densidad de 1.38 g/cm³. Calcule el porcentaje de cristalización en PVC con una densidad de 1.45 g/cm³. (*Sugerencia*: Encuentre, a partir de sus parámetros de red, la densidad del PVC completamente cristalizado, suponiendo que hay cuatro unidades de repetición por celda unitaria).

15-24 Describa las tendencias relativas para cristalizarse que tienen los siguientes polímeros. Explique su respuesta.
(a) Polietileno ramificado en comparación con polietileno lineal.
(b) Polietileno en comparación con copolímero polietileno polipropileno.
(c) Polipropileno isotáctico en comparación con polipropileno atáctico.
(d) Polimetilmetacrilato en comparación con acetal (polioximetileno).

15-25 Se encuentra que un polímero tiene una velocidad de termofluencia de 0.007 cm/cm · h, a temperatura ambiente, cuando el esfuerzo aplicado es de 18 MPa, una rapidez de termofluencia de 0.002 cm/cm · h cuando el esfuerzo aplicado es de 15.5 MPa, y una velocidad de termofluencia de 0.0009 cm/cm · h cuando el esfuerzo aplicado es de 14 MPa. Se determina que la velocidad de termofluencia depende de $a\sigma^n$, donde a y n son constantes. Determine las constantes a y n y el esfuerzo máximo que asegurará que el polímero no se deformará más de 2% durante un año.

15-26 Se le aplica un esfuerzo de 2500 psi a un polímero que sirve como sujetador en un ensamble complejo. A de-

formación constante, el esfuerzo cae a 2400 psi después de 100 horas. Si el esfuerzo sobre la pieza debe mantenerse por encima de 2100 psi para que dicho componente funcione correctamente, determine la vida útil del ensamble.

15-27 Se le aplica un esfuerzo de 1000 psi a un polímero que opera bajo deformación constante; después de seis meses, el esfuerzo baja a 850 psi. Para una aplicación en particular, un componente fabricado con el mismo polímero debe mantener un esfuerzo de 900 psi después de 12 meses. ¿Cuál deberá ser el esfuerzo original sobre el polímero para esta aplicación?

15-28 En la figura 15-20 se muestran los datos para el tiempo de ruptura del polietileno. A un esfuerzo de 700 psi, la figura nos indica que el polímero se rompe en 0.2 horas a 90°C, pero sobrevive 10,000 horas a 65°C. Suponiendo que el tiempo de ruptura está relacionado con la viscosidad, calcule la energía de activación para la viscosidad del polietileno y estime el tiempo de ruptura a 23°C.

15-29 La figura 15-21 muestra el efecto del esfuerzo y del tiempo sobre la deformación en el polipropileno a 20°C.
(a) Con estos datos determine las constantes a y n de la ecuación 15-7 por cada esfuerzo aplicado.
(b) Determine el % de deformación en el polipropileno, si se aplica un esfuerzo de 1250 psi a 20°C durante un año.

15-30 Un polímero con forma de varilla de 10 cm de largo se utiliza bajo un esfuerzo constante de tensión. La rapidez de termofluencia medida en función de la temperatura aparece a continuación. Determine el tiempo requerido para que la varilla se estire hasta 13 cm a 85°C.

T(°C)	$d\varepsilon/dt$ (cm/cm · h)
25	0.0011
50	0.0147
75	0.1375

15-31 De cada uno de los pares que siguen, recomiende el que posiblemente tenga las mejores propiedades al impacto a 25°C. Explique cada una de sus selecciones.
(a) Polietileno en comparación con poliestireno.
(b) Polietileno de baja densidad en comparación con polietileno de alta densidad.
(c) Polimetilmetacrilato en comparación con politetrafluoroetileno.

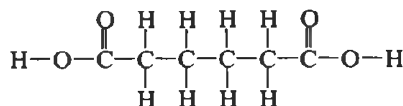
15-32 El polímero ABS puede ser producido utilizando diversas cantidades de monómeros de estireno, butadieno y acrilonitrilo, que están presentes en la forma de dos copolímeros: caucho BS y SAN.
(a) ¿Cómo se ajustaría la composición del ABS, si se desea obtener buenas propiedades al impacto?
(b) ¿Cómo se ajustaría la composición, si se desea obtener buena ductilidad a temperatura ambiente?
(c) ¿Cómo se ajustaría la composición, si se desea obtener una buena resistencia a temperatura ambiente?

15-33 La figura 15-34 muestra la curva esfuerzo-deformación de un elastómero. Utilizando la curva, calcule y trace el módulo de elasticidad en función de la deformación y explique los resultados.

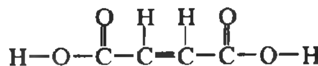
15-34 El número máximo de sitios de enlaces cruzados en el poliisopreno es igual al número de enlaces no saturados de la cadena del polímero. Si existen tres átomos de azufre en cada cadena de enlace cruzado de azufre, calcule la cantidad que se requiere de este elemento para proporcionar enlaces cruzados en todos los sitios disponibles en 5 kg de polímero, y el porcentaje en peso de S que estaría presente en el elastómero. ¿Es esto típico?

15-35 Suponga que se vulcaniza el policloropreno obteniendo las propiedades deseadas al agregar al polímero 1.5% de azufre por peso. Si cada cadena de enlaces cruzados contiene un promedio de cuatro átomos de azufre, calcule la fracción de enlaces no saturados que deberán ser deshechos.

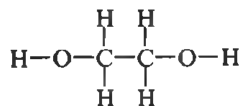
15-36 Los monómeros del ácido adípico, del etilenglicol y del ácido maleico se muestran a continuación. Estos monómeros se pueden unir en cadenas mediante reacciones de condensación, y a continuación ligarse mediante la ruptura de enlaces no saturados, por la inserción de una molécula de estireno como agente de ligadura cruzada.
(a) Muestre cómo se puede producir una cadena lineal compuesta de estos tres monómeros.
(b) Explique la razón por la cual no se puede producir un polímero termoestable utilizando sólo ácido adípico y etilenglicol.
(c) Muestre cuánto estireno proporciona enlaces cruzados entre cadenas lineales.
(d) Si se combinan 50 g de ácido adípico, 100 g de ácido maleico y 50 g de etilenglicol, calcule la cantidad de estireno requerido para unir totalmente al polímero con enlaces cruzados.



Ácido adípico



Ácido maleico



Etilenglicol

15-37 ¿Cuánto se requiere de formaldehído para formar enlaces cruzados en 10 kg de fenol para producir un polímero fenólico termoestable? ¿Cuánto subproducto se generará?

15-38 Explique la razón por la cual el grado de polimerización no se utiliza por lo general para caracterizar polímeros termoestables.

15-39 Defienda o contradiga la elección de utilizar los siguientes materiales como adhesivos de fusión en caliente para una aplicación en la cual la parte ensamblada estará sujeta a golpes:
(a) polietileno
(b) poliestireno
(c) elastómero termoplástico estireno-butadieno
(d) poliacrilonitrilo
(e) polibutadieno

15-40 Muchas pinturas son materiales poliméricos. Explique por qué se agregan plastificantes a las pinturas. ¿Qué les debe ocurrir a los plastificantes una vez aplicada la pintura?

15-41 Se desea extruir un componente complejo de un elastómero. ¿Se deberá vulcanizar el hule antes o después de la operación de extrusión? Explique.

15-42 Suponga que un polímero termoplástico puede producirse en forma de lámina, ya sea por laminación (deformación) o por colado continuo (con una velocidad de enfriamiento rápida). ¿En qué caso se esperaría obtener una mayor resistencia? Explique.



Problemas de diseño

15-43 La figura 15-41 muestra el comportamiento del polipropileno, del polietileno y del acetal a dos temperaturas. Se desea producir una varilla de 12 plg de largo de un polímero que operará a 40°C durante 6 meses bajo una carga constante de 500 libras. Diseñe el material y tamaño de la varilla, de forma que no ocurra más del 5% de elongación por termofluencia.

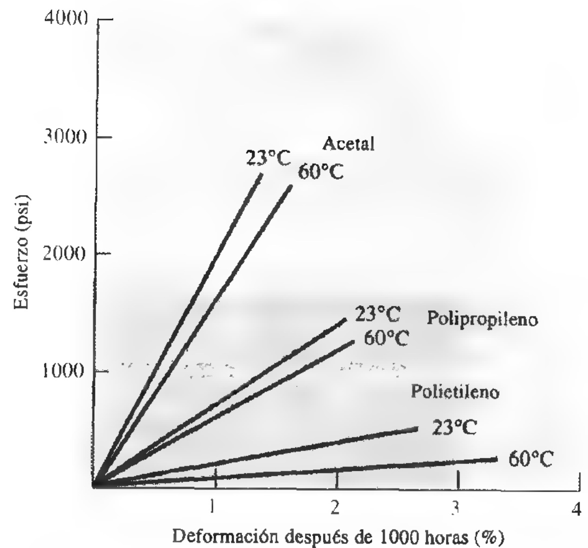


FIGURA 15-41 Efecto del esfuerzo aplicado sobre el porcentaje de deformación por termofluencia de tres polímeros (para el problema 15-43).

15-44 Diseñe un material polimérico que pudiera ser utilizado para producir un engrane de 3 plg de diámetro, que se usará para transferir energía de un motor eléctrico de baja potencia. ¿Cuáles son los requisitos de diseño? ¿Qué clase de polímeros (termoplásticos, termoestables, elastómeros) pudieran ser los más apropiados? ¿Qué polímero en particular deberá considearse en primer lugar? ¿Qué información adicional en relación con la aplicación y las propiedades del polímero se necesita para terminar el diseño?

15-45 Diseñe un material polimérico y un proceso de conformado para producir la envoltura externa de una computadora personal. ¿Cuáles son los requisitos de diseño y de conformado? ¿Qué clase de polímeros pudieran ser los más apropiados? ¿Qué polímero en particular se podría considerar en primer lugar? ¿Qué información adicional se necesitaría saber?

15-46 Diseñe una pieza o componente de un polímero que bajo un esfuerzo aplicado de 1000 psi, no presente más de 0.001 de plg/plg de deformación por termofluencia a temperatura ambiente, durante un año. Es importante tomar en consideración los costos en el diseño.

CAPÍTULO 16

Materiales compuestos

16-1 Introducción

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

Los compuestos se pueden clasificar en tres categorías: con partículas, con fibras y laminares, dependiendo de la forma de los materiales (figura 16-1). El concreto, que es una mezcla de cemento y grava, es un compuesto particulado; la fibra de vidrio, que contiene fibras de vidrio incrustadas en un polímero, es un compuesto reforzado con fibras; y la madera contrachapada o triplay, que tiene capas alternas de chapa de madera, es un compuesto laminar. Si las partículas de refuerzo están distribuidas uniformemente, los compuestos particulados tendrán propiedades isotrópicas; los compuestos con fibras pueden ser isotrópicos o anisotrópicos; los laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico.

16-2 Compuestos reforzados por dispersión

Ampliando un poco la definición de un compuesto, es posible considerar como compuestos particulados un grupo especial de materiales endurecidos por dispersión, que contienen partículas de 10 a 250 nm de diámetro. Estos **dispersoides**, por lo general óxidos metálicos, se introducen en la matriz con métodos distintos a las transformaciones de fases. Aun cuando las pequeñas partículas no sean coherentes con la matriz, bloquean el movimiento de las dislocaciones y producen un pronunciado efecto de endurecimiento.

A temperatura ambiente, los compuestos endurecidos por dispersión pueden ser menos resistentes que las aleaciones tradicionales endurecidas por envejecimiento, que tienen un precipitado coherente. Sin embargo, la resistencia de estos materiales compuestos disminuye gradualmente al incrementarse la temperatura dado que no disminuyen sus propiedades en forma catastrófica por sobreenvejecimiento sobrerrevenido, crecimiento de grano o crecimiento de la

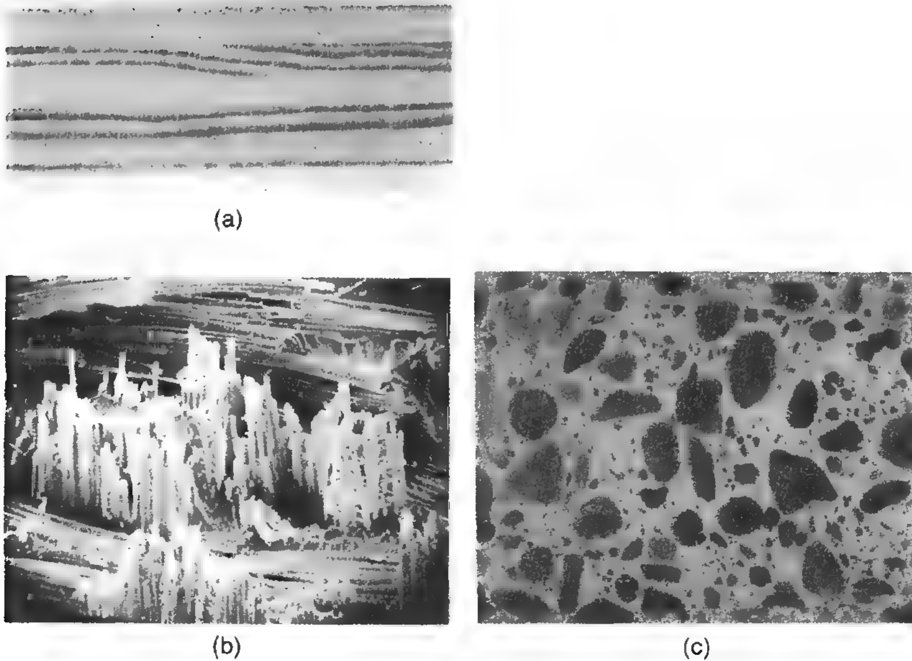


FIGURA 16-1 Algunos ejemplos de materiales compuestos: (a) el triplay o madera contrachapada es un compuesto laminar de capas de chapas de madera. (b) La fibra de vidrio es un compuesto reforzado por fibra, que contiene largas fibras rígidas de vidrio en una matriz polimérica más blanda (×175). (c) El concreto es un compuesto particulado, que contiene arena gruesa o grava en una matriz de cemento (reducido 50%).

fase dispersa (figura 16-2). Además, su resistencia a la termofluencia es superior a la de metales y aleaciones.

El dispersante debe tener baja solubilidad en la matriz y no reaccionar químicamente con ella, aunque un pequeño grado de solubilidad puede ayudar a mejorar la unión entre el dispersante y la matriz. El óxido de cobre (Cu_2O) se disuelve en el cobre a altas temperaturas, por lo que el sistema Cu_2O-Cu no sería eficaz. Sin embargo, el Al_2O_3 no se disuelve en el aluminio; el sistema Al_2O_3-Al proporciona materiales efectivos endurecidos por dispersión.

Ejemplos de compuestos endurecidos por dispersión La tabla 16-1 muestra algunos materiales interesantes. Quizás el ejemplo clásico es el compuesto de polvo de aluminio sinterizado (SAP), el cual tiene una matriz de aluminio endurecida con hasta 14 por ciento de Al_2O_3. El compuesto se forma por metalurgia de polvos. En un método se mezclan polvos de aluminio y alúmina, se compactan a altas presiones y luego se sinterizan. En una segunda técnica, el polvo de aluminio es tratado con el propósito de agregar una película continua de óxido a cada partícula. Al compactarse el polvo, la película de óxido se fractura en pequeñas hojuelas, que durante el sinterizado son rodeadas por el aluminio.

Otro grupo importante de compuestos endurecidos por dispersión incluye los metales con dispersión de toria como el níquel-TD (figura 16-3). El níquel-TD puede producirse por oxidación interna. El torio está presente en el níquel como un elemento de aleación. Después de

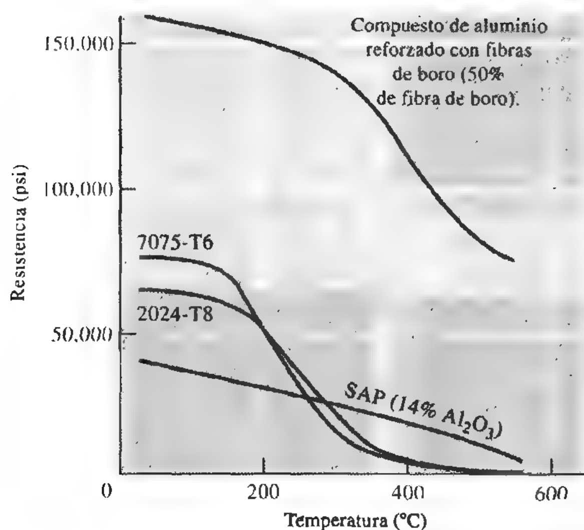


FIGURA 16-2 Comparación del esfuerzo de cedencia elástico del material compuesto de polvo de aluminio sinterizado (PAS) endurecido por dispersión, con el de dos aleaciones convencionales de aluminio bifásicas de alta resistencia. El compuesto es mejor por arriba de aproximadamente los 300°C. Para comparar se muestra un material compuesto de aluminio reforzado con fibras.

TABLA 16-1 Ejemplos y aplicaciones de compuestos endurecidos por dispersión

Sistema	Aplicaciones
Ag-CdO	Materiales para contactos eléctricos
$Al-Al_2O_3$	Uso posible en reactores nucleares
Be-BeO	Aerospacial y reactores nucleares
$Co-ThO_2$, Y_2O_3	Posibles materiales magnéticos resistentes a la termofluencia
Ni-20% $Cr-ThO_2$	Componentes de turborreactores
Pb-PbO	Rejillas para batería
$Pt-ThO_2$	Filamentos, componentes eléctricos
$W-ThO_2$, ZrO_2	Filamentos, calentadores

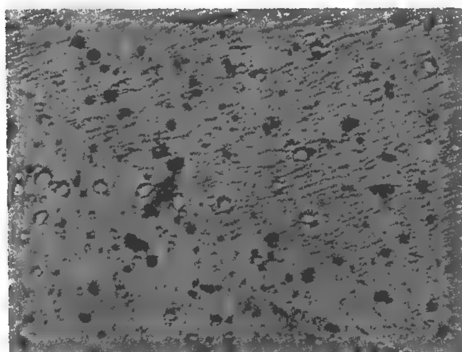


FIGURA 16-3 Micrografía electrónica del níquel TD. Las partículas dispersas de ThO_2 tienen un diámetro de 300 nm o menos (× 2000). (*De* Oxide Dispersion Strengthening, *p.714, Gordon and Breach, 1968. © AIME.*)

compactar el polvo, se permite que el oxígeno difunda en el metal, reaccione con el torio y produzca la toria (ThO_2).

EJEMPLO 16-1

Suponga que se agrega 2% en peso de ThO_2 al níquel. Cada partícula de ThO_2 tiene un diámetro de 1000 Å. ¿Cuántas partículas hay en cada cm^3?

SOLUCIÓN

Las densidades del ThO_2 y del níquel son 9.69 g/cm³ y 8.9 g/cm³ respectivamente. La fracción volumétrica es

$$f_{ThO_2} = \frac{2/9.69}{2/9.69 + 98/8.9} = 0.0184$$

Por tanto, hay 0.0184 cm³ de ThO por cm³ de compuesto. El volumen de cada esfera de ThO_2 es

$$V_{ThO_2} = \tfrac{4}{3}\pi r^3 = \tfrac{4}{3}\pi(0.5 \times 10^{-5} \text{ cm})^3 = 0.52 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$$

$$\text{Número de } ThO_2 = \frac{0.0184}{0.52 \times 10^{-15}} = 35.4 \times 10^{12} \text{ partículas/cm}^3$$

16-3 Compuestos particulados verdaderos

Los compuestos particulados verdaderos contienen grandes cantidades de partículas gruesas, que no bloquean el deslizamiento con eficacia. Estos compuestos están diseñados para producir combinaciones de propiedades poco usuales, y no para mejorar la resistencia.

Regla de las mezclas Ciertas propiedades de un compuesto particulado dependen sólo de las cantidades y propiedades relativas de los constituyentes. La **regla de las mezclas** puede predecir con exactitud estas propiedades. Por ejemplo, la densidad de un compuesto particulado es:

$$\rho_c = \Sigma f_i \rho_i = f_1\rho_1 + f_2\rho_2 + \cdots + f_n\rho_n, \qquad (16\text{-}1)$$

donde ρ_c es la densidad del compuesto; $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ son las densidades de cada uno de los constituyentes dentro del compuesto y $f_1, f_2, \ldots, f_n$ son las fracciones volumétricas de cada constituyente.

Carburos cementados Los **carburos cementados** o cermets, contienen partículas cerámicas duras dispersas en una matriz metálica. Los insertos de carburo de tungsteno que se utilizan para herramientas de corte en operaciones de maquinado son ejemplos típicos de este grupo. El carburo de tungsteno (WC) es un cerámico duro, rígido y de alta temperatura de fusión. Desafortunadamente, las herramientas fabricadas de carburo de tungsteno son extremadamente frágiles.

A fin de mejorar su tenacidad, las partículas de carburo de tungsteno se combinan con polvo de cobalto y se comprimen para producir preformas de polvo compactado. Estas piezas se calientan por encima de la temperatura de fusión del cobalto. El cobalto líquido rodea las partículas sólidas de carburo de tungsteno (figura 16-4). Después de la solidificación, el cobalto sirve como pegamento de las partículas de carburo de tungsteno, dando buena resistencia al impacto. Otros carburos, como el TaC y el TiC, también pueden incluirse en el cermet.

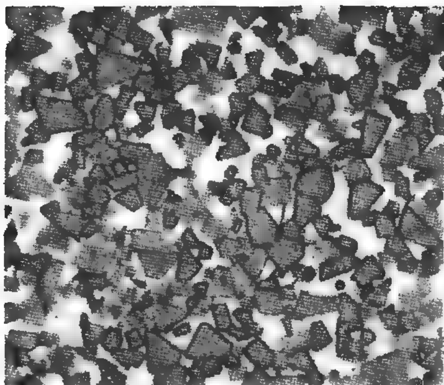


FIGURA 16-4 Microestructura de un carburo cementado formado por carburo de tungsteno y 20% cobalto (×1300). (*De* Metals Handbook, *Vol. 7, 8a. Ed., American Society for Metals, 1972.*)

EJEMPLO 16-2

Una herramienta de corte de carburo cementado utilizada para maquinado, contiene 75% en peso de WC, 15% en peso de TiC, 5% en peso de TaC y 5% en peso de Co. Estime la densidad del compuesto.

SOLUCIÓN

Primero, se deben convertir los porcentajes en peso a fracciones volumétricas. Las densidades de los compuestos son:

$$\rho_{WC} = 15.77 \text{ g/cm}^3 \qquad \rho_{TiC} = 4.94 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{TaC} = 14.5 \text{ g/cm}^3 \qquad \rho_{Co} = 8.90 \text{ g/cm}^3$$

$$f_{WC} = \frac{75/15.77}{75/15.77 + 15/4.94 + 5/14.5 + 5/8.9} = \frac{4.76}{8.70} = 0.547$$

$$f_{TiC} = \frac{15/4.94}{8.70} = 0.349$$

$$f_{TaC} = \frac{5/14.5}{8.70} = 0.040$$

$$f_{Co} = \frac{5/8.90}{8.70} = 0.064$$

De la regla de las mezclas, la densidad del compuesto es

$$\begin{aligned}\rho_c = \Sigma f_i \rho_i &= (0.547)(15.77) + (0.349)(4.94) + (0.040)(14.5) \\ &\quad + (0.064)(8.9) \\ &= 11.50 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

Abrasivos Los discos para rectificado y corte se forman a partir de alúmina (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC) y nitruro de boro cúbico (BN). Para conseguir su tenacidad, las partículas abrasivas se cementan usando una matriz vítrea o polimérica. Los abrasivos de diamante típicamente se unen mediante una matriz metálica. Conforme las partículas duras se desgastan, se rompen o salen de la matriz, se exponen nuevas superficies de corte.

Contactos eléctricos Los materiales utilizados en interruptores y relevadores para contactos eléctricos deben tener una buena combinación de resistencia al desgaste y conductividad eléctrica. De lo contrario, los contactos se erosionan, causando contactos deficientes y arco eléctrico. La plata reforzada con tungsteno proporciona esta combinación de características. Se fabrica un compacto de polvo de tungsteno utilizando procesos convencionales de metalurgia de polvos a fin de producir una alta porosidad interconectada (figura 16-5). A continuación se infiltra plata líquida en vacío, para que llene los huecos interconectados. La plata y el tungsteno son continuos. Por tanto, la plata pura conduce la corriente con eficiencia, en tanto que el tungsteno duro aporta la resistencia al desgaste.

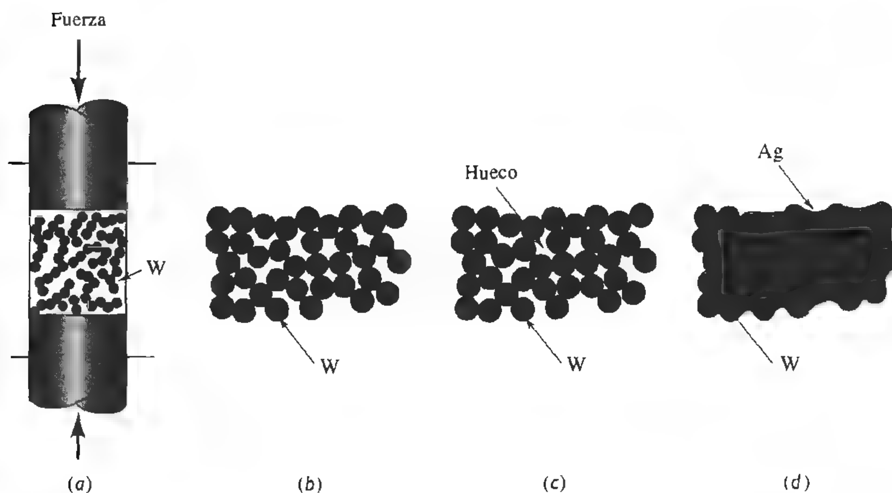


FIGURA 16-5 Pasos para la producción de un compuesto eléctrico plata-tungsteno: (a) se comprime el polvo de tungsteno, (b) se produce un compacto de baja densidad, (c) el sinterizado une los polvos de tungsteno y (d) la plata líquida es infiltrada en los poros entre partículas.

EJEMPLO 16-3

Se produce un compuesto plata-tungsteno para contactos eléctricos fabricando en primer término un compacto de tungsteno poroso por metalurgia de polvos y, a continuación, infiltrando plata pura en los poros. La densidad del compacto del tungsteno, antes de la infiltración es de 14.5 g/cm^3. Calcule la fracción volumétrica de porosidad y el porcentaje final en peso de la plata, en el compacto después de la infiltración.

SOLUCIÓN

Las densidades del tungsteno puro y de la plata pura son 19.3 g/cm^3 y 10.49 g/cm^3, respectivamente. Se puede suponer que la densidad de un poro es cero, por lo que, de acuerdo con la regla de las mezclas

$$\rho_c = f_W \rho_W + f_{poro} \rho_{poro}$$
$$14.5 = f_W(19.3) + f_{poro}(0)$$
$$f_W = 0.75$$
$$f_{poro} = 1 - 0.75 = 0.25$$

Después de la infiltración, la fracción volumétrica de la plata es igual a la fracción volumétrica de los poros

$$f_{Ag} = f_{poro} = 0.25$$

$$\% \text{ en peso de Ag} = \frac{(0.25)(10.49)}{(0.25)(10.49) + (0.75)(19.3)} \times 100 = 15.3\%$$

Esta solución supone que todos los poros están abiertos o interconectados.

Polímeros Muchos polímeros para ingeniería, que contienen rellenos y extensores son compuestos particulados. Un ejemplo clásico es el negro de humo, en el caucho vulcanizado. El negro de humo está formado por partículas esféricas diminutas de carbono, de 5 a 500 nm de diámetro. El negro de humo mejora la resistencia, rigidez, dureza, resistencia al desgaste y resistencia al calor del caucho.

En algunos polímeros se utilizan extensores como carbonato de calcio, esferas sólidas de vidrio y diversas arcillas, a fin de lograr que se requiera una menor cantidad de polímero, y se reduzca el costo. Los extensores pueden hacer más rígido al polímero, incrementando su dureza, su resistencia al desgaste, su conductividad térmica, y mejorando su resistencia a la termofluencia; *sin* embargo, normalmente reducen la tenacidad y la ductilidad (figura 16-6). La introducción de esferas huecas de vidrio puede provocar los mismos cambios en las propiedades y al mismo tiempo reducir de manera significativa el peso del compuesto.

Pueden obtenerse otras propiedades especiales. Para mejorar la tenacidad de los polímeros, se pueden introducir partículas de elastómero. En aplicaciones nucleares el polietileno puede contener polvos metálicos como el plomo, para mejorar la absorción de los productos de la fisión.

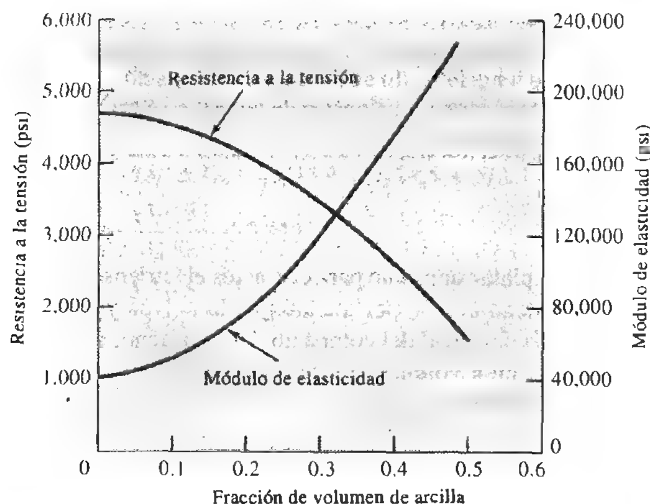


FIGURA 16-6 Efecto de la arcilla sobre las propiedades del polietileno.

EJEMPLO 16-4 Diseño de un compuesto polimérico particulado

Diseñe un compuesto de polietileno relleno de arcilla para producir artículos de bajo costo por moldeo por inyección. La pieza final debe tener una resistencia a la tensión de por lo menos 3000 psi y un módulo de elasticidad de por lo menos 80,000 psi. El costo del polipropileno es

de aproximadamente 50 centavos por libra y la arcilla cuesta alrededor de 5 centavos por libra. La densidad del polietileno es de $0.95 g/cm^3$ y la de la arcilla de $2.4 g/cm^3$.

SOLUCIÓN

De la figura 16-6, se requiere una fracción volumétrica de arcilla por debajo de 0.35 para mantener una resistencia a la tensión superior a 3000 psi, en tanto que para obtener el módulo de elasticidad mínimo es necesaria por lo menos una fracción volumétrica de 0.2. Para reducir el costo al mínimo, se utilizará el máximo de arcilla permisible, es decir una fracción volumétrica de 0.35.

En 1000 cm^3 de partes del compuesto, hay 350 cm^3 de arcilla y 650 cm^3 de polietileno, es decir

$$\frac{(350 \text{ cm}^3)(2.4 \text{ g/cm}^3)}{454 \text{ g/lb}} = 1.85 \text{ lb de arcilla}$$

$$\frac{(650 \text{ cm}^3)(0.95 \text{ g/cm}^3)}{454 \text{ g/lb}} = 1.36 \text{ lb de polietileno}$$

El costo de los materiales es:

$$(1.85 \text{ lb de arcilla})(\$0.05/\text{lb}) = \$0.0925$$
$$(1.36 \text{ lb de PE})(\$0.50/\text{lb}) = \$0.68$$
$$\text{total} = \$0.7725 \text{ por } 1000 \text{ cm}^3$$

Suponga que el peso es crítico. La densidad del compuesto es:

$$\rho_c = (0.35)(2.4) + (0.65)(0.95) = 1.4575 \text{ g/cm}^3$$

Quizás se desea sacrificar parte del ahorro, a fin de obtener un menor peso. Si se utiliza una fracción volumétrica de sólo 0.2 de arcilla, con el mismo método que se utilizó arriba, se encuentra que son necesarias 1.06 lb de arcilla y 1.67 lb de polietileno. Ahora, el costo de los materiales es:

$$(1.06 \text{ lb de arcilla})(\$0.05/\text{lb}) = \$0.053$$
$$(1.67 \text{ lb de PE})(\$0.50/\text{lb}) = \$0.835$$
$$\text{total} = \$0.89 \text{ por } 1000 \text{ cm}^3$$

La densidad del compuesto es:

$$\rho_c = (0.2)(2.4) + (0.8)(0.95) = 1.24 \text{ g/cm}^3$$

Los materiales cuestan aproximadamente 10% más, pero se obtiene una disminución del peso superior al 10%. ■

Compuestos particulados de metales fundidos Las fundiciones de aluminio con partículas de SiC dispersas para aplicación automotriz, incluyendo pistones y bielas, representan una aplicación comercial de importancia para los compuestos particulados (figura 16-7). Con un proceso especial, las partículas de SiC pueden ser mojadas por el líquido, ayudando a evitar que las partículas cerámicas se hundan durante la solidificación.

Una técnica poco usual para producir fundiciones reforzadas con particulados se basa en el comportamiento tixotrópico de fundiciones parte líquidas y parte sólidas. A una aleación líquida se le permite enfriar hasta que se forme aproximadamente el 40 por ciento de la fase sólida; durante la solidificación, la mezcla sólida-líquida se agita vigorosamente a fin de romper la estructura dendrítica (figura 16-8). Durante el mezclado se introducen las partículas de un

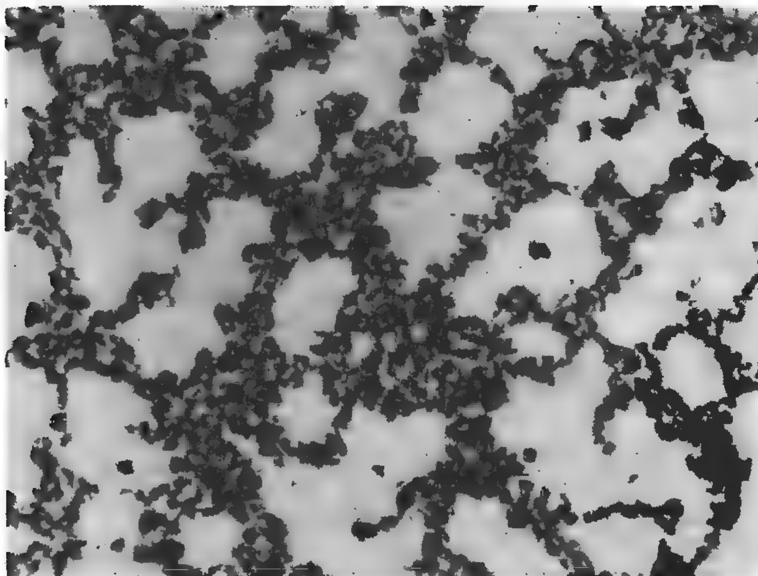


FIGURA 16-7 Microestructura de una aleación de fundición de aluminio reforzada con partículas de carburo de silicio. En este caso, las partículas de refuerzo se han segregado a las regiones interdendríticas de la fundición (×125). (*Cortesía de David Kennedy, Lester B. Knight Cast Metals Inc.*)

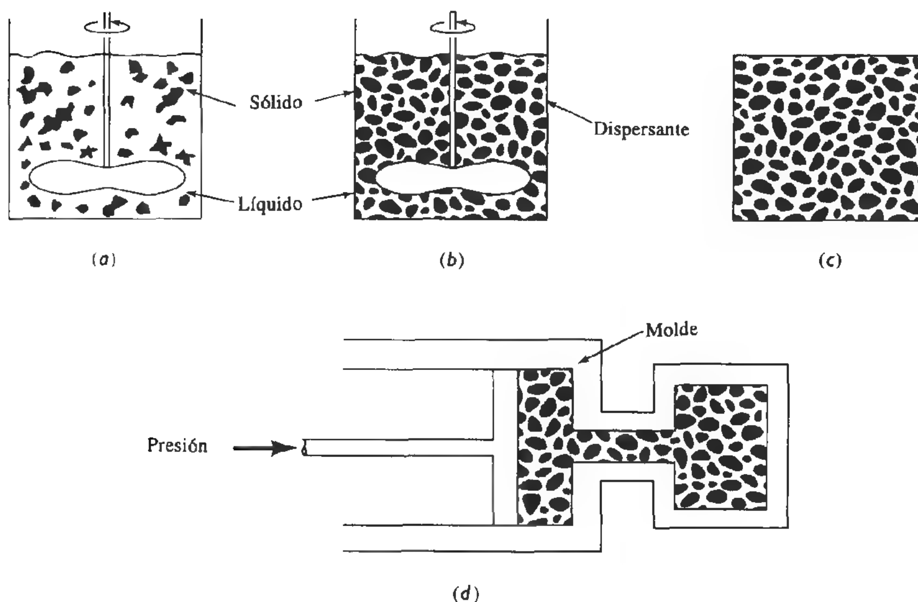


FIGURA 16-8 En el vaciado compuesto, (a) se agita una aleación durante su solidificación a fin de romper la red dendrítica, (b) en el estado semisólido se introduce un material de refuerzo, (c) cuando no se le aplica ninguna fuerza, la mezcla sólido-líquido no fluye, y (d) una alta presión hace que la mezcla sólido-líquido fluya dentro de un molde.

material. La mezcla sólido-líquido resultante presenta un comportamiento **tixotrópico**, es decir, se comporta como sólido cuando no se le aplica ningún esfuerzo, pero fluye como líquido al ejercerse una presión. En consecuencia, esta mezcla tixotrópica puede inyectarse a presión en un molde, proceso llamado **compocolado**. Utilizando esta técnica se han incorporado en las aleaciones de aluminio y de magnesio una diversidad de partículas cerámicas y de esferas de vidrio.

16-4 Compuestos reforzados con fibras

La mayoría de los compuestos reforzados con fibra consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil. El material de la matriz transmite la fuerza a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada. La resistencia del compuesto puede resultar alta a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas (figura 16-2).

Se emplean muchos tipos de materiales de refuerzo. Por siglos se ha utilizado la paja para reforzar los ladrillos de barro o adobes. En las estructuras de concreto se introducen varillas de acero de refuerzo. Las fibras de vidrio en una matriz polimérica producen un material para aplicaciones en la transportación y la industria aerospacial. Las fibras de boro, carbono, polímeros y materiales cerámicos aportan un refuerzo excepcional en compuestos avanzados basados en matriz polimérica, metálica, cerámica e incluso en compuestos intermetálicos.

La regla de las mezclas en los compuestos reforzados por fibra Igual que en el caso de los compuestos particulados, la regla de las mezclas siempre dará la densidad de los compuestos reforzados con fibra

$$\rho_c = f_m \rho_m + f_f \rho_f, \tag{16-2}$$

donde los subíndices m y f se refieren a la matriz y a la fibra. Observe que $f_m = 1 - f_f$.

Además, la regla de las mezclas predice con exactitud las conductividades eléctrica y térmica de compuestos reforzados con fibra a lo largo de la dirección de las fibras, si éstas son continuas y unidireccionales:

$$K_c = f_m K_m + f_f K_f \tag{16-3}$$

$$\sigma_c = f_m \sigma_m + f_f \sigma_f, \tag{16-4}$$

donde K es la conductividad térmica y σ es la conductividad eléctrica. La energía térmica o eléctrica puede transferirse a través del compuesto a una velocidad proporcional a la fracción volumétrica del material conductor. En un compuesto con una matriz metálica y fibras cerámicas, el grueso de la energía se transfiere a través de la matriz; en un compuesto formado por una matriz polimérica con fibras metálicas, la energía se transfiere a través de las fibras.

Cuando las fibras no son continuas o unidireccionales, no se puede aplicar esta regla. Por ejemplo, en un compuesto de matriz polimérica con fibras metálicas, la conductividad eléctrica es baja y depende de la longitud de las fibras, de la fracción volumétrica de las mismas y de la frecuencia con que las fibras se tocan entre sí.

Módulo de elasticidad Cuando las fibras son continuas y unidireccionales se utiliza la regla de las mezclas para predecir el módulo de elasticidad. Medido paralelamente a las fibras, el módulo de elasticidad puede tener un valor tan alto como:

$$E_c = f_m E_m + f_f E_f \tag{16-5}$$

Sin embargo, cuando el esfuerzo aplicado es muy grande, la matriz comienza a deformarse y la curva esfuerzo-deformación ya no es lineal (figura 16-9). Dado que ahora la matriz contribuye poco a la rigidez del compuesto, el módulo se puede estimar aproximadamente mediante

$$E_c = f_f E_f \tag{16-6}$$

Cuando la carga se aplica perpendicularmente a las fibras, cada componente del compuesto actuará independientemente. Ahora el módulo del compuesto es:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f_m}{E_m} + \frac{f_f}{E_f} \tag{16-7}$$

Otra vez, si las fibras no son continuas y unidireccionales, la regla de las mezclas no se aplica.

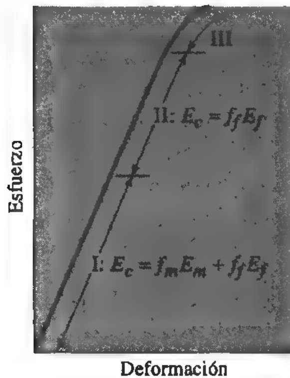


FIGURA 16-9 Curva esfuerzo-deformación de un compuesto reforzado con fibras. A esfuerzos bajos, se obtiene el módulo de elasticidad mediante la regla de las mezclas. A esfuerzos más altos, la matriz se deforma y ya no se cumple la regla de las mezclas.

EJEMPLO 16-5

Deduzca la regla de las mezclas (ecuación 16-5) para el módulo de elasticidad de un compuesto reforzado con fibras, cuando se aplica un esfuerzo a lo la largo del eje de las mismas.

SOLUCIÓN

La fuerza total que actúa sobre el compuesto es la suma de las fuerzas soportadas por cada constituyente:

$$F_c = F_m + F_f$$

Dado que $F = \sigma A$

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f$$

$$\sigma_c = \sigma_m\left(\frac{A_m}{A_c}\right) + \sigma_f\left(\frac{A_f}{A_c}\right)$$

Si las fibras tienen una sección transversal uniforme, la fracción de área es igual a la fracción volumétrica f

$$\sigma_c = \sigma_m f_m + \sigma_f f_f$$

De la ley de Hooke, $\sigma = \varepsilon E$. Por tanto

$$E_c \varepsilon_c = E_m \varepsilon_m f_m + E_f \varepsilon_f f_f$$

Si las fibras están unidas rígidamente a la matriz, tanto fibras como matriz deberán estirarse en cantidades iguales (condiciones de isodeformación)

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$$
$$E_c = f_m E_m + f_f E_f$$

EJEMPLO 16-6

Deduzca la ecuación para el módulo de elasticidad de un compuesto reforzado con fibras, cuando se aplica un esfuerzo perpendicular al eje de las fibras (ecuación 16-7).

SOLUCIÓN

En este ejemplo las deformaciones ya no son iguales; en su lugar, la suma ponderada de las deformaciones de cada componente es igual a la deformación total del compuesto, en tanto que los esfuerzos en cada componente son iguales (condición de isoesfuerzo)

$$\varepsilon_c = f_m \varepsilon_m + f_f \varepsilon_f$$
$$\frac{\sigma_c}{E_c} = f_m\left(\frac{\sigma_m}{E_m}\right) + f_f\left(\frac{\sigma_f}{E_f}\right)$$

Dado que $\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f_m}{E_m} + \frac{f_f}{E_f}$$

Resistencia de los compuestos La resistencia de un compuesto reforzado con fibras depende de la unión entre las fibras y la matriz. Sin embargo, a veces se utiliza la regla de las mezclas para tener una estimación de la resistencia a la tensión de un compuesto con fibras continuas y paralelas

$$\sigma_c = f_f \sigma_f + f_m \sigma_m, \tag{16-8}$$

donde σ_f es la resistencia a la tensión de la fibra y σ_m es el esfuerzo que actúa sobre la matriz, cuando el compuesto está deformado hasta el punto donde se fractura la fibra. Por lo que σ_m *no* es la resistencia a la tensión real de la matriz. Otras propiedades, como la ductilidad, las propiedades al impacto, a fatiga y a termofluencia son difíciles de predecir, incluso para fibras alineadas de manera unidireccional.

EJEMPLO 16-7

El aluminio reforzado con un 40 por ciento en volumen de fibras de *borsic* (fibra de boro) es un importante material compuesto, ligero y para uso a altas temperaturas. Estime la densidad, el módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión paralelas a los ejes de las fibras. Estime también el módulo de elasticidad perpendicular a las fibras.

SOLUCIÓN

Las propiedades individuales de los componentes se muestran a continuación.

Material	Densidad (g/cm^3)	Módulo de elasticidad (psi)	Resistencia a la tensión (psi)
Fibras	2.36	55,000,000	400,000
Aluminio	2.70	10,000,000	5,000

De la regla de las mezclas

$$\rho_c = (0.6)(2.7) + (0.4)(2.36) = 2.56 \text{ g/cm}^3$$

$$E_c = (0.6)(10 \times 10^6) + (0.4)(55 \times 10^6) = 28 \times 10^6 \text{ psi}$$

$$\text{TS}_c = (0.6)(5{,}000) + (0.4)(400{,}000) = 163{,}000 \text{ psi}$$

Perpendicular a las fibras

$$\frac{1}{E_c} = \frac{0.6}{10 \times 10^6} + \frac{0.4}{55 \times 10^6} = 0.06727 \times 10^{-6}$$

$$E_c = 14.9 \times 10^6 \text{ psi}$$

El módulo y la resistencia reales paralelos a las fibras aparecen en la figura 16-10. El módulo de elasticidad calculado (28×10^6 psi) es exactamente el mismo que el módulo medido. Sin embargo, la resistencia estimada (163,000 psi) es sustancialmente superior a la real (aproximadamente 130,000 psi). También se destaca que el módulo de elasticidad es muy anisotrópico, siendo el módulo perpendicular a la fibra de sólo la mitad del módulo paralelo. ■

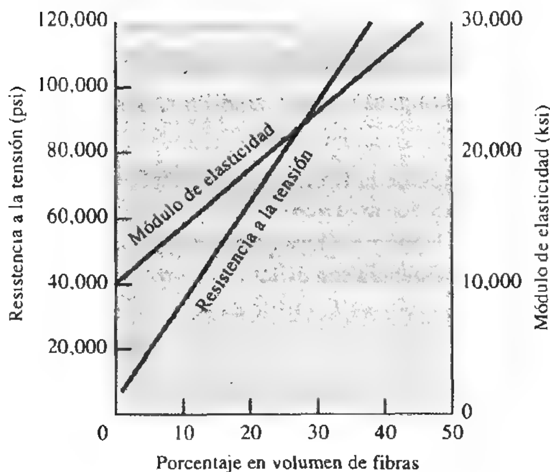


FIGURA 16-10 Influencia del porcentaje en volumen de fibras de boro sobre las propiedades del aluminio reforzado con dicho compuesto cuando las fibras son paralelas al esfuerzo aplicado (para el ejemplo 16-7).

EJEMPLO 16-8

Las fibras de vidrio refuerzan al nylon. Si el nylon contiene 30% en volumen de vidrio E, ¿qué fracción de la fuerza aplicada soportan las fibras de vidrio?

SOLUCIÓN

El módulo de elasticidad para cada componente del compuesto es:

$$E_{\text{vidrio}} = 10.5 \times 10^6 \text{ psi} \qquad E_{\text{nylon}} = 0.4 \times 10^6 \text{ psi}$$

Si la unión es buena, tanto el nylon como las fibras de vidrio sufren igual deformación, por lo que

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$$

$$\varepsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m} = \varepsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f}$$

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = \frac{E_f}{E_m} = \frac{10.5 \times 10^6}{0.4 \times 10^6} = 26.25$$

$$\text{Fracción} = \frac{F_f}{F_f + F_m} = \frac{\sigma_f A_f}{\sigma_f A_f + \sigma_m A_m} = \frac{\sigma_f(0.3)}{\sigma_f(0.3) + \sigma_m(0.7)}$$

$$= \frac{0.3}{0.3 + 0.7(\sigma_m/\sigma_f)} = \frac{0.3}{0.3 + 0.7(1/26.25)} = 0.92$$

Casi toda la carga es soportada por las fibras de vidrio.

16-5 Características de los compuestos reforzados con fibras

Al diseñar un compuesto reforzado con fibras se deben tomar en consideración muchos factores como la longitud, el diámetro, la orientación, la cantidad y propiedades de las fibras; las propiedades de la matriz; y la unión entre fibras y matriz.

Longitud y diámetro de las fibras Las fibras pueden ser cortas, largas o incluso continuas. A menudo se caracterizan sus dimensiones mediante la **relación forma** *l/d*, donde *l* es la longitud de las fibras y *d* su diámetro. Las fibras típicas tienen diámetros que varían desde 10 micrones (10×10^{-4} cm) hasta 150 micrones (150×10^{-4} cm).

La resistencia del compuesto mejora cuando la relación de forma es grande. A menudo las fibras se fracturan debido a defectos de superficie. Fabricarlas con un diámetro lo más pequeño posible, le da a la fibra menos área superficial; en consecuencia, hay menos defectos que pueden propagarse durante el proceso o bajo carga. También se prefieren fibras largas. Los extremos de una fibra soportan menos carga que el resto; por tanto, a menos extremos, mayor capacidad de las fibras para soportar carga (figura 16-11).

En muchos sistemas reforzados, se utilizan fibras discontinuas con una relación de forma por encima de algún valor crítico, a fin de conseguir un término medio aceptable entre la facilidad de procesamiento y sus propiedades. Para cualquier diámetro dado de fibra *d*, se puede determinar una longitud crítica de fibra l_c,

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_i}, \qquad (16\text{-}9)$$

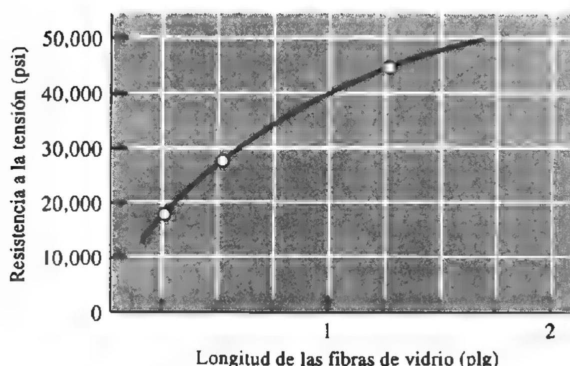


FIGURA 16-11 Al incrementar la longitud de las fibras recortadas de vidrio E en una matriz epóxica aumenta la resistencia del compuesto. En este ejemplo, la fracción en volumen de las fibras de vidrio es aproximadamente de 0.5.

donde σ_f es la resistencia de la fibra y τ_i está relacionado con la resistencia de la unión entre fibra y matriz o al esfuerzo al que la matriz se empieza a deformar. Si la longitud l de la fibra es menor que l_c, se observa poco efecto reforzante; si l es mayor que aproximadamente 15 l_c, la fibra se comporta casi como si fuera continua. La resistencia del compuesto se puede estimar a partir de

$$\sigma_c = f_f \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + f_m \sigma_m, \tag{16-10}$$

donde σ_m es el esfuerzo en la matriz al romperse las fibras.

Cantidad de fibras Una fracción mayor de volumen de fibras incrementa la resistencia y la rigidez del compuesto, como lo indica la regla de las mezclas. Sin embargo, la fracción máxima de volumen de fibras es aproximadamente 80 por ciento, más allá de esta cantidad las fibras ya no quedan totalmente rodeadas por la matriz.

Orientación de las fibras Las fibras de refuerzo pueden introducirse en la matriz con orientaciones diversas. Las fibras cortas con una orientación aleatoria y una relación de forma típicas en el compuesto reforzado con fibra de vidrio, se pueden introducir con facilidad en la matriz, dando un comportamiento relativamente isotrópico.

Los arreglos unidireccionales con fibras largas e incluso continuas producen propiedades anisotrópicas, con resistencia y rigidez paralelas a las fibras particularmente buenas. Estas fibras se denominan frecuentemente como capas de 0°, indicando que todas las fibras están alineadas en la dirección del esfuerzo aplicado. Sin embargo, si la carga es perpendicular a las fibras, la orientación unidireccional origina propiedades pobres (figura 16-12).

Una de las características únicas de los compuestos reforzados con fibra es que sus propiedades se pueden diseñar para soportar condiciones de carga diferentes. En la matriz se pueden introducir fibras largas y continuas en varias direcciones (figura 16-13); mediante arreglos ortogonales (capas de 0°/90°) se obtienen buenas resistencias en dos direcciones perpendicula-

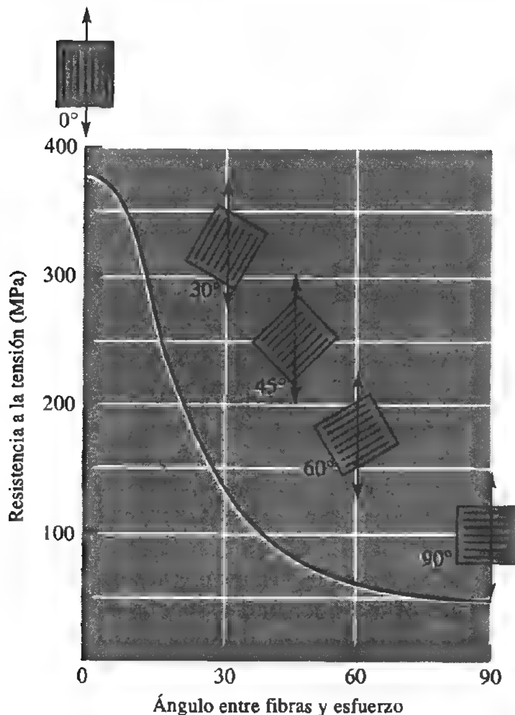


FIGURA 16-12 Efecto de la orientación de las fibras en la resistencia a la tensión de compuestos epóxicos reforzados con fibras de vidrio E.

res. Disposiciones más complejas (como capas de 0°/±(45°/90°) proporcionan refuerzo en varias direcciones.

Las fibras también se pueden organizar en patrones tridimensionales. Incluso en el más simple de los tejidos, las fibras en cada capa de tela tienen un pequeño grado de orientación en una tercera dirección. Se logra un refuerzo tridimensional mayor, cuando las capas de tela están tejidas o cosidas entre sí. También se pueden utilizar tejidos tridimensionales más complejos (figura 16-14).

Propiedades de las fibras En la mayoría de los compuestos reforzados con fibras, éstas son resistentes, rígidas y de poco peso. Si el compuesto debe ser utilizado a temperaturas elevadas, también la fibra deberá tener una temperatura de fusión alta. Por lo que la **resistencia específica** y el **módulo específico** de la fibra son características importantes:

$$\text{Resistencia específica} = \frac{\sigma_y}{\rho} \tag{16-11}$$

$$\text{Módulo específico} = \frac{E}{\rho} \tag{16-12}$$

donde σ_y es el esfuerzo de cedencia, ρ la densidad y E el módulo de elasticidad. En la tabla 16-2 y en la figura 16-15 se muestran las propiedades de fibras típicas. Generalmente el módulo

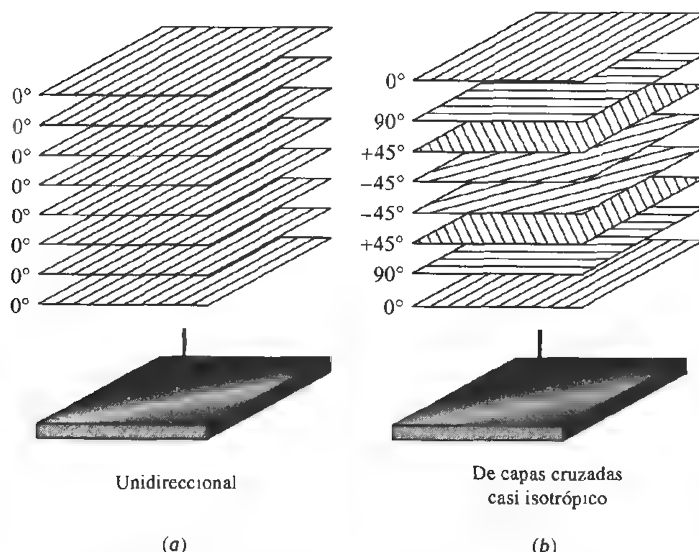


FIGURA 16-13 (a) Se pueden unir cintas que contienen fibras alineadas para producir una estructura compuesta unidireccional de varias capas. (b) Las cintas que contienen fibras alineadas se pueden unir con diferentes orientaciones para producir un compuesto casi isotrópico. En este caso, se forma un compuesto 0°/±45°/90°.

específico más alto se encuentra en materiales con número atómico bajo y enlace covalente, como el carbón y el boro. Estos dos elementos también tienen alta resistencia y alta temperatura de fusión.

Las fibras de aramidas, cuyo ejemplo más conocido es el Kevlar, son poliamidas aromáticas endurecidas con una estructura que contiene anillos de benceno (figura 16-16), y son ejemplos de polímeros líquido-cristalino en los cuales las cadenas poliméricas tienen forma de varilla muy rígida. También existen fibras de polietileno preparadas especialmente para refuerzo.

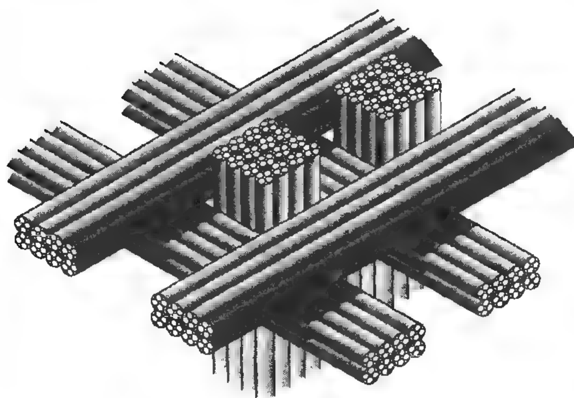


FIGURA 16-14 Tejido tridimensional para compuestos reforzados con fibra.

Tanto las fibras de aramidas como de polietileno tienen resistencia y rigidez excelentes, pero su uso está limitado a bajas temperaturas. Debido a su menor densidad, la resistencia y el módulo específico de las fibras de polietileno son más elevados.

TABLA 16-2 Propiedades de materiales de refuerzo en fibras seleccionadas

Material	Densidad (g/cm^3)	Resistencia a la tensión (ksi)	Módulo de elasticidad ($\times 10^6$ psi)	Temperatura de fusión (°C)	Módulo específico ($\times 10^7$ plg)	Resistencia específica ($\times 10^6$ plg)
Polímeros:						
Kevlar	1.44	650	18.0	500	34.7	10.1
Nylon	1.14	120	0.4	249	1.0	2.9
Polietileno	0.97	480	25.0	147	7.1	13.7
Metales:						
Be	1.83	185	44.0	1277	77.5	2.8
Boro	2.36	500	55.0	2030	64.7	4.7
W	19.40	580	59.0	3410	8.5	0.8
Vidrio:						
Vidrio E	2.55	500	10.5	<1725	11.4	5.6
Vidrio S	2.50	650	12.6	<1725	14.0	7 2
Carbono:						
HS (alta resistencia)	1.75	820	40.0	3700	63.5	13.0
HM (alto módulo)	1.90	270	77.0	3700	112.0	3.9
Cerámicos:						
Al_2O_3	3.95	300	55.0	2015	38.8	2.1
B_4C	2.36	330	70.0	2450	82.4	3.9
SiC	3.00	570	70.0	2700	47.3	5.3
ZrO_2	4.84	300	50.0	2677	28.6	1.7
***Whiskers*:**						
Al_2O_3	3.96	3000	62.0	1982	43.4	21.0
Cr	7.20	1290	35.0	1890	13.4	4.9
Grafito	1.66	3000	102.0	3700	170.0	50.2
SiC	3.18	3000	70.0	2700	60.8	26.2
Si_3N_4	3.18	2000	55.0		47.8	17.5

Las fibras cerámicas y *whiskers*, incluyendo la alúmina, el vidrio y el carburo de silicio son resistentes y rígidos. Las fibras de vidrio, que son las de uso más común, incluyen sílice puro, vidrio S (SiO_2-25% Al_2O_3-10% MgO) y vidrio E (SiO_2-18% CaO-15% Al_2O_3). Aunque los materiales cerámicos son considerablemente más densos que las fibras poliméricas, pueden utilizarse a temperaturas mucho más altas. El berilio y el tungsteno, aunque estén unidos metálicamente, tienen un módulo alto, lo que los convierte en materiales de fibras atractivos para ciertas aplicaciones.

FIGURA 16-15 Resistencia y módulo específicos de las fibras, en comparación con algunos metales y polímeros.

FIGURA 16-16 Estructura del Kevlar. Las fibras están unidas por enlaces secundarios entre átomos de oxígeno y de hidrógeno de las cadenas adyacentes.

EJEMPLO 16-9 Diseño de un compuesto aerospacial

Recientemente se está utilizando una aleación de aluminio 7075-T6 (con módulo de elasticidad de 10×10^6 psi) para fabricar un panel de 500 lb de una aeronave comercial. La experiencia ha indicado que por cada libra de peso menos en la aeronave se reduce el consumo de combustible en 500 galones por año. Diseñe un material ligero para el panel que conserve el mismo módulo específico y que, por tanto, resulte económico a lo largo de los 10 años de vida útil de la aeronave.

SOLUCIÓN

Existen muchos materiales posibles que se pueden utilizar para conseguir la disminución en el peso. Por ejemplo, se puede considerar una aleación Al-Li en la condición T6, reforzada con

fibras de boro. Tanto la fibra de boro como la adición de litio en la aleación incrementan el módulo de elasticidad; el boro y la aleación Al-Li también tienen menor densidad que las aleaciones típicas de aluminio.

El módulo específico de la aleación actual 7075-T6 es:

$$\text{Módulo específico} = \frac{(10 \times 10^6 \text{ psi})}{(2.7 \text{ g/cm}^3)(2.54 \text{ cm/plg})^3/454 \text{ g/lb}} = 1.03 \times 10^8 \text{ in.}$$

La densidad de las fibras de boro es de aproximadamente 2.36 g/cm^3 (0.085 lb/plg^3) y la de una aleación típica Al-Li es de aproximadamente 2.5 g/cm^3 (0.09 lb/plg^3). Si en el compuesto se utiliza una fracción en volumen de fibras de boro de 0.6 entonces la densidad, el módulo de elasticidad y el módulo específico del compuesto son

$$\rho_c = (0.6)(0.085) + (0.4)(0.09) = 0.087 \text{ lb/plg}^3$$

$$E_c = (0.6)(55 \times 10^6) + (0.4)(11 \times 10^6) = 37 \times 10^6 \text{ psi}$$

$$\text{Módulo específico} = \frac{37 \times 10^6}{0.087} = 4.25 \times 10^8 \text{ plg}$$

Si el módulo específico es el único factor que tiene influencia en el diseño del componente, podría reducirse el espesor de éste en un 75% y su peso sería entonces de 125 lb, en lugar de 500. El ahorro en peso sería entonces de 375 lb, es decir (500 gal/lb)(375 lb) = 187,500 gal por año. A dos dólares por galón, se obtendría un ahorro anual de combustible equivalente a 375 mil dólares, o sea, 3.75 millones de dólares durante los 10 años de vida útil de la aeronave.

Esto ciertamente es una comparación optimista, ya que ciertos factores de resistencia y de manufactura pudieran impedir que esta pieza se fabrique tan delgada como se sugiere. Además, el alto costo de las fibras de boro (superior a los 300 dólares por libra de peso) y un costo de manufactura del compuesto más elevado que el del aluminio 7075, reducirían los ahorros.

■

Propiedades de las matrices La matriz de un material compuesto soporta las fibras manteniéndolas en su posición correcta; transfiere la carga a las fibras fuertes, las protege de sufrir daños durante su manufactura y su uso y evitan la propagación de grietas en las fibras a todo lo largo del compuesto. La matriz, por lo general, es responsable del control principal de las propiedades eléctricas, el comportamiento químico y el uso a temperaturas elevadas del compuesto.

Las matrices poliméricas son particularmente comunes. La mayoría de los polímeros, tanto termoplásticos como termoestables, están disponibles en grados correspondientes a reforzamiento con fibras de vidrio cortas. Estos compuestos se conforman en formas útiles mediante los procesos descritos en el capítulo 15. Los procesos de moldeo de láminas de compuestos (SMC) y de moldeo en volumen (BMC) son típicos de esta clase de compuestos. Para aplicaciones a temperaturas algo más altas se utilizan poliimidas aromáticas termoestables.

Los compuestos de matriz metálica incluyen aluminio, magnesio, cobre, níquel y aleaciones de compuestos intermetálicos, reforzados con fibras cerámicas y metálicas. Mediante los compuestos con matriz metálica (MMC) se cubren una diversidad de aplicaciones aerospaciales y automotrices. La matriz metálica permite que el compuesto funcione a temperaturas altas, pero a menudo la producción de un compuesto resulta más difícil y costosa que la producción de materiales con matriz polimérica.

De manera sorprendente, en los compuestos se pueden utilizar como matriz materiales cerámicos frágiles. Los compuestos de matrices cerámicas tienen buenas propiedades a temperaturas elevadas y son más ligeros que los compuestos de matriz metálica de alta temperatura. En una sección posterior, se analizará cómo desarrollar la tenacidad en los compuestos de matriz cerámica (CMC).

Unión y falla Particularmente en los compuestos de matriz polimérica y metálica, debe obtenerse una buena unión entre los diversos constituyentes. Las fibras deben estar firmemente unidas al material de la matriz, si la carga debe transferirse correctamente de la matriz a las fibras. Si la unión es pobre, las fibras pueden salirse de la matriz durante la carga, reduciendo la resistencia y la resistencia a la fractura del compuesto. La figura 16-17 ilustra una unión pobre de fibras de carbono en una matriz de cobre. En algunos casos, para mejorar la unión se pueden utilizar recubrimientos especiales. Las fibras de vidrio se pueden recubrir con silano, un agente

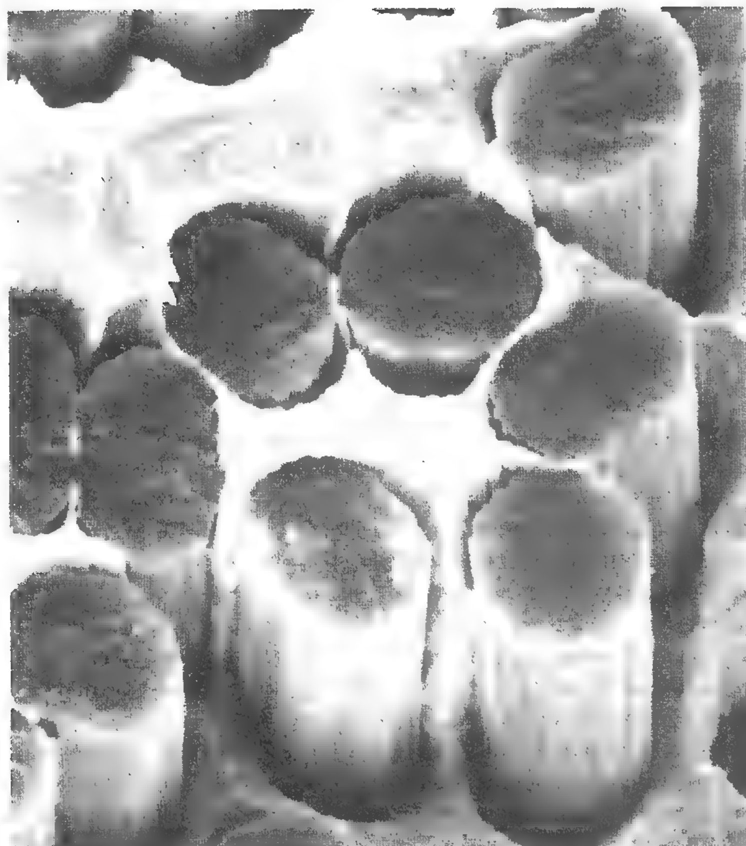


FIGURA 16-17 Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de una aleación plata-cobre, reforzada con fibras de carbono. Una mala unión hace que gran parte de la superficie de la fractura siga la interfase entre la matriz de metal y las fibras de grafito (×3000). (*De* Metals Handbook, *American Society for Metals, Vol. 9, 9a. Ed., 1985.*)

orgánico (conocido como **recubierta**) para mejorar la unión y la resistencia a la humedad en compuestos de fibra de vidrio. Similarmente, las fibras de carbono se recubren con un material orgánico para mejorar la unión. Se han recubierto fibras de boro con carburo de silicio o nitruro de boro para mejorar la unión con la matriz de aluminio; de hecho, a estas fibras se les llama fibras *Borsic* para indicar la presencia del recubrimiento de carburo de silicio (SiC).

Otra propiedad que debe tomarse en consideración al introducir fibras en una matriz es la similitud de los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales. Si la fibra se expande y se contrae a una razón muy diferente a la de la matriz, las fibras se pueden romper, o la unión se destruye causando falla prematura.

En muchos compuestos, las capas o chapas individuales de "tejido" se unen. La unión entre estas capas también debe ser buena o puede ocurrir otro problema, la **delaminación**, esto es que las capas pueden separarse bajo carga y causar falla. Para evitar la delaminación se utilizan compuestos con tejido tridimensional.

16-6 Manufactura de fibras y compuestos

La producción de un compuesto reforzado con fibra implica varios pasos, incluyendo la producción de las fibras, su disposición en molotes o "tejidos", y su introducción en la matriz.

Fabricación de las fibras Las fibras metálicas, las fibras de vidrio y muchas fibras poliméricas (incluyendo el nylon, la aramida y el poliacrilonitrilo) se pueden formar por trefilado, según se describe en el capítulo 7 (estirado de alambre de metal) y en el capítulo 15 (utilizando la hiladora para fibras poliméricas).

El boro, el carbono y los productos cerámicos son demasiado frágiles y reactivos para poder ser trabajados mediante los procesos de trefilado convencionales. La fibra de boro se produce mediante **depósito químico en fase vapor** (CVD), figura 16-18(a). Como sustrato se utiliza un filamento de tungsteno caliente muy delgado que pasa a través de un sello a una cámara caliente. Los compuestos de boro vaporizados, como el BCl_3 se introducen en la cámara, se descomponen, permitiendo que el boro se precipite sobre el alambre de tungsteno (figura 16-19).

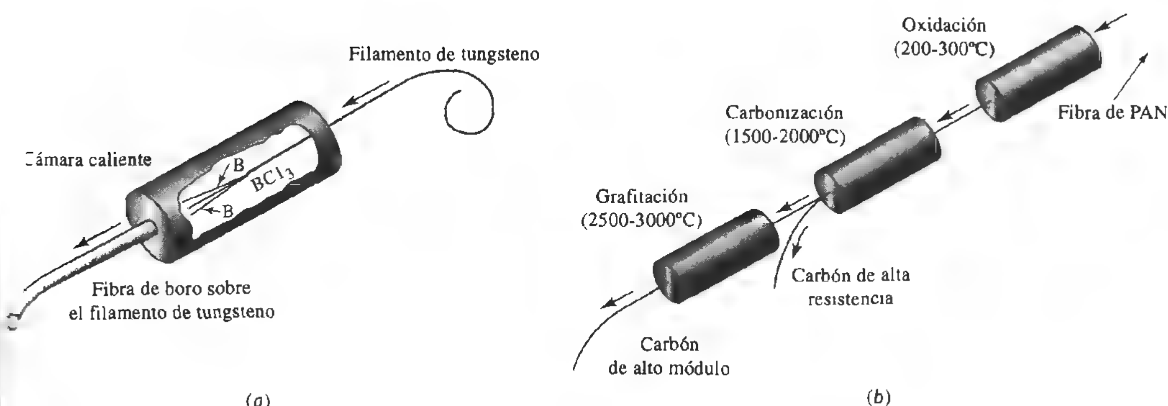
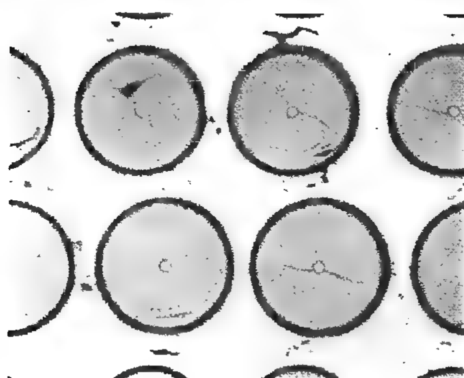
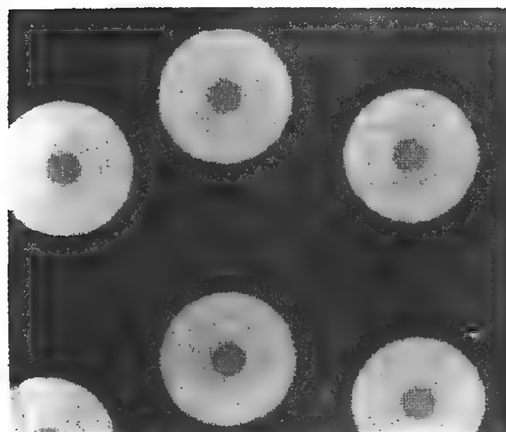


FIGURA 16-18 Métodos para producir (a) fibras de boro y (b) de carbono.



(a)



(b)

FIGURA 16-19 Microfotografías de dos compuestos reforzados con fibras: (a) Aluminio reforzado con fibra de *Borsic*, donde las fibras están compuestas por una capa gruesa de boro depositada en un filamento de tungsteno de diámetro pequeño (×1000). (*De Metals* Handbook, *American Society for Metals, Vol. 9, 9a. Ed., 1985.*) (b) En esta microestructura de un compuesto de matriz cerámica reforzado con fibra cerámica, se utilizan fibras de carburo de silicio para reforzar una matriz de nitruro de silicio. La fibra de SiC se deposita como vapor en un pequeño filamento precursor de carbono (×125) (*Cortesía de Dr. R. T. Bhatt, NASA Lewis Research Center.*)

Las fibras de SiC se elaboran de manera similar, utilizando fibras de carbono como sustrato para el depósito de vapores de carburo de silicio.

Las fibras de carbono se fabrican mediante **carbonización** o pirolización, de un filamento orgánico, el cual es más fácil de estirar o hilar en tramos largos, delgados y continuos [figura 16-18(b)]. El filamento orgánico, conocido como **precursor**, frecuentemente es rayón (un polímero celulósico), poliacrilonitrilo (PAN) o resina (varios compuestos orgánicos aromáticos). Las altas temperaturas descomponen el polímero orgánico, extrayendo todos los elementos, excepto el carbono. Conforme se incrementa la temperatura de carbonización de 1000 a 3000°C la resistencia a la tensión se reduce, en tanto que el módulo de elasticidad aumenta (figura 16-20). El estirado de los filamentos de carbono en momentos críticos durante la carbonización puede producir orientaciones preferenciales deseables en el filamento final.

Los **whiskers** son cristales individuales, con relaciones de forma de 20 a 1000. Dado que los *whiskers* no contienen dislocaciones móviles, no puede ocurrir deslizamiento, por tanto poseen resistencias excepcionalmente altas.

Debido al complejo proceso requerido para la producción de fibras, su costo puede resultar bastante alto. La tabla 16-3 muestra costos aproximados de refuerzos de fibras comunes.

Arreglo de las fibras Filamentos excepcionalmente finos se reúnen en forma de hilados. hilos o mechas. En los **hilos** se retuercen unos 10,000 filamentos para producir la fibra. Una **mecha** contiene desde unos cuantos cientos hasta más de 100,000 filamentos sin retorcer (figura 16-21). Los **hilados** son paquetes de filamentos, de hilos o mechas sin retorcer.

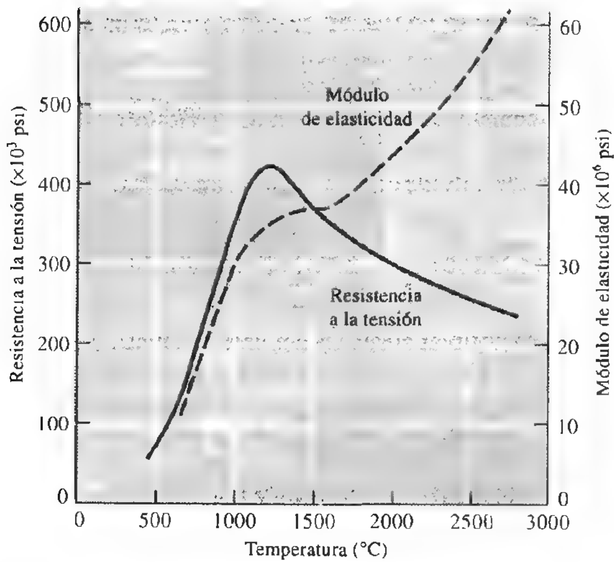


FIGURA 16-20 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la resistencia y el módulo de elasticidad de las fibras de carbono.

TABLA 16-3 Costo aproximado de fibras

Fibra	Costo (Dlls/lb)
Boro	320
SiC	100
Al_2O_3	30
Carbono	30
Aramidas (Kevlar)	20
Vidrio E	3



FIGURA 16-21 Microfotografía por microscopía electrónica de barrido de una mecha de fibras de carbono, constituidas por muchos filamentos individuales de carbono (×200).

A menudo, las fibras se cortan en tramos cortos de 1 cm o menos. Estas fibras, también conocidas como **hebras**, se incorporan con facilidad en la matriz y son típicas en moldeo de láminas y moldeo en volumen para los compuestos de matriz polimérica. Las fibras a menudo están presentes dentro del compuesto con una orientación aleatoria.

Las fibras largas y continuas para compuestos de matriz polimérica se pueden procesar en forma de esteras o de telas. Las **esteras** contienen fibras no tejidas, orientadas aleatoriamente y sujetas con una resina polimérica. Las fibras también pueden estar entrelazadas, prensadas o tejidas en telas bi o tridimensionales. A continuación estas telas se impregnan con una resina polimérica. Las resinas en este punto del proceso todavía no se han polimerizado completamente; estas esteras o telas se conocen como **preformas**.

Cuando se deben introducir fibras alineadas unidireccionalmente en una matriz polimérica, se pueden producir **cintas**. Las fibras individuales pueden desenrollarse desde carretes sobre un mandril, el cual determina el espaciamiento de éstas, y finalmemte son preformadas con resinas poliméricas. Estas cintas, con un espesor equivalente al diámetro de una fibra pueden tener hasta un ancho de 48 plg. La figura 16-22 ilustra que también se pueden producir cintas cubriendo las fibras por encima y por debajo con capas de hoja metálica que después se juntan mediante unión por difusión.

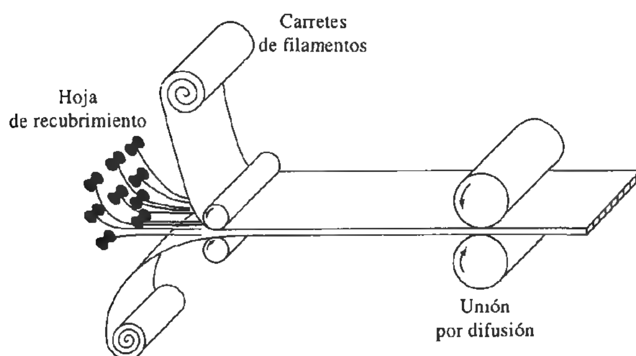


FIGURA 16-22 Producción de cintas reforzadas con fibra, colocando fibras entre hojas metálicas y provocando la unión por difusión.

Producción del compuesto Se utilizan diversos métodos para la producción de piezas de compuestos, dependiendo de la aplicación y de los materiales. Los compuestos reforzados con fibras cortas normalmente se forman mezclando las fibras con una matriz líquida o plástica, y a continuación utilizando técnicas relativamente convencionales como el moldeo por inyección para compuestos en matriz polimérica o el vaciado para compuestos de matriz metálica. También se pueden producir compuestos de matriz polimérica utilizando un procedimiento de rociado, en el cual fibras cortas mezcladas con una resina se rocían contra un molde y luego se curan.

Sin embargo se han diseñado técnicas especiales para producir compuestos utilizando fibras continuas, ya sea con orientación unidireccional, de estera o de tela (figura 16-23). En técnicas de aplicación manual, las cintas, esteras o telas se colocan contra un molde, se saturan con una resina polimérica, y se presionan con rodillos para asegurar un buen contacto y eliminar la porosidad, y finalmente se curan. Carrocerías de fibra de vidrio para automóviles y camiones se pueden fabricar con este método que, generalmente, es lento y requiere de mucha mano de obra.

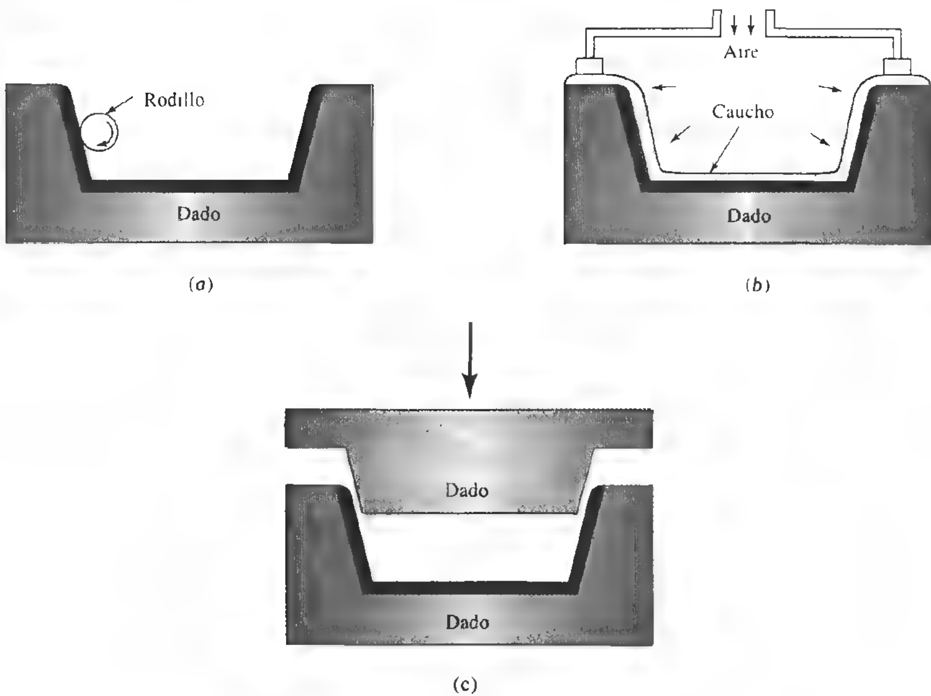


FIGURA 16-23 Producción de formas de material compuestos en dados mediante (a) colocación a mano, (b) moldeo a presión y (c) moldeo con troqueles.

Las cintas y telas también se pueden colocar en un molde y conformarse mediante moldeo por bolsa. Para obligar a que se unan las capas individuales se introducen en el molde gases a alta presión o se provoca el vacío, de tal manera que se consiga una buena unión durante el curado. Con estas técnicas se han producido componentes de matriz polimérica de gran tamaño para los exteriores de las aeronaves militares. En el moldeo con troqueles macho y hembra, en uno de ellos se colocan fibras cortas o esteras. Al cerrarse el troquel, se obtiene la forma deseada.

El **enrollado de filamentos** es un proceso para fabricar productos como recipientes a presión y piezas coladas para motores de cohetes (figura 16-24). Las fibras se enrollan alrededor de una forma o mandril, para formar gradualmente una figura sólida, que incluso puede tener un

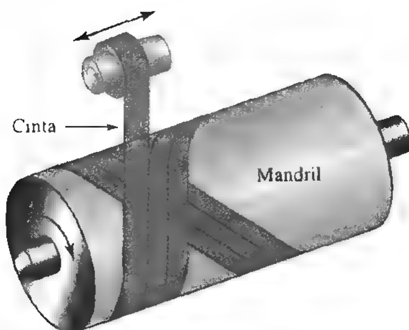


FIGURA 16-24 Producción de formas de materiales compuestos mediante enrollado de filamentos.

espesor de varios pies. El filamento puede estar sumergido en la resina de la matriz polimérica antes de embobinarse, o dicha resina se puede verter alrededor de la fibra durante el embobinado o después de él. El curado completa la producción de la pieza.

Para fabricar productos de formas simples y de secciones rectas constantes se utiliza el proceso de **extrusión estirado**. Las formas más comunes a producir son redondas, rectangulares, tubos, placas y hojas (figura 16-25). Las fibras o esteras son extraídas de carretes, pasadas por un baño de resina polimérica para su impregnación y unidas fuertemente para producir una forma particular, antes de entrar en un dado previamente calentado para su curado. La resina se cura casi de inmediato, de manera que las piezas se producen en forma continua. La materia prima extruida puede ser conformada subsecuentemente en partes algo más complejas, como cañas de pescar, palos de golf y bastones para esquí.

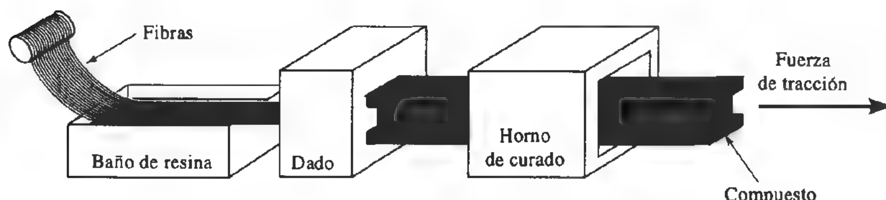


FIGURA 16-25 Producción de formas de material compuestos por extrusión-estirado.

Los compuestos de matriz metálica con fibras continuas son más difíciles de producir que los compuestos de matriz polimérica. En la figura 16-26 aparecen ilustrados procesos de colado que obligan al líquido a "envolver las fibras; estos métodos son elevación capilar, inyección a presión, infiltración por vacío y colada continua. También se pueden utilizar varios procesos de compactación en estado sólido. La figura 16-27 ilustra la forma en que varias cintas pueden ser colocadas y conformadas dentro de un troquel cerrado; la interdifusión entre tales cintas producirá una forma sólida.

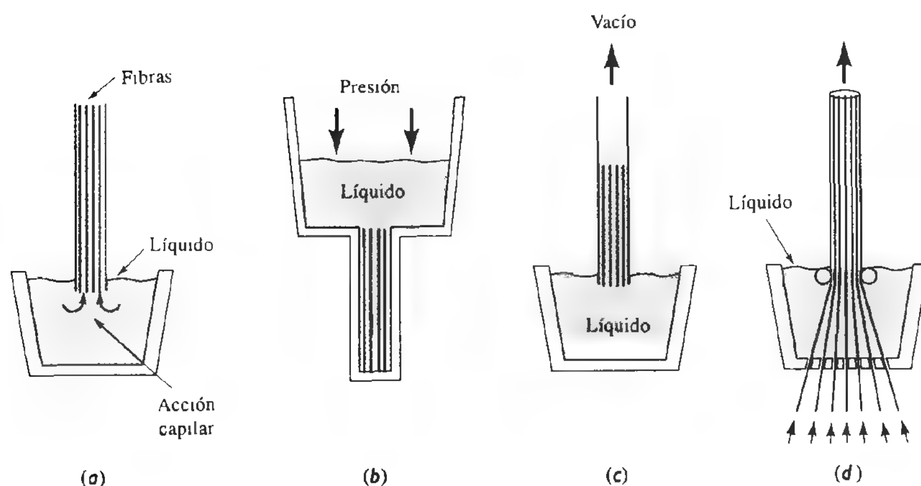


FIGURA 16-26 Técnicas de colado para producir materiales compuestos: (a) elevación capilar, (b) inyección a presión (c) infiltración por vacío y (d) colada continua.

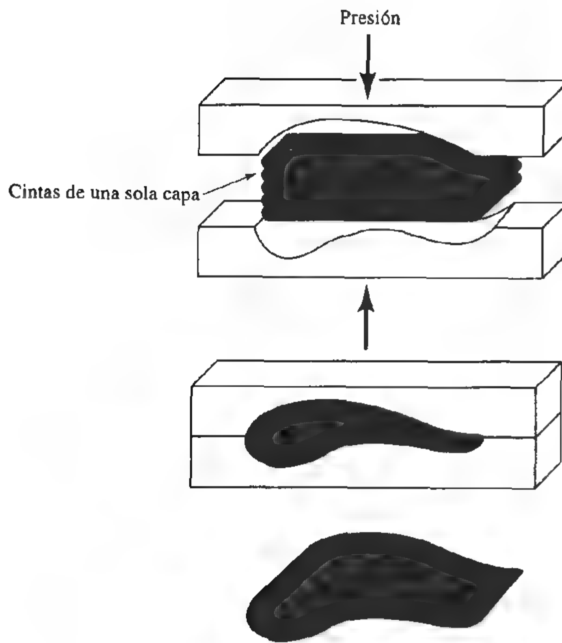


FIGURA 16-27 Deformación y unión de un compuesto formado de varias cintas con un troquel cerrado.

16-7 Sistemas reforzados con fibras y sus aplicaciones

Antes de terminar el análisis de los compuestos reforzados por fibras, se verá el comportamiento y las aplicaciones de varios de los materiales más comunes. La figura 16-28 compara el módulo y resistencias específicas de varios compuestos con las correspondientes a metales y polímeros. Observe que los valores en esta figura son inferiores a los de la figura 16-15, ya que ahora se observa el compuesto y no sólo a la fibra.

Compuestos avanzados El término compuesto avanzado se utiliza a menudo cuando se pretende que el compuesto dé servicio en aplicaciones muy críticas, como en la industria aerospacial (tabla 16-4). Los compuestos avanzados, por lo general, son compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras poliméricas, metálicas o cerámicas de alta resistencia. Donde se requiera una rigidez particularmente buena se utilizan mucho las fibras de carbono; las fibras de aramidas, y todavía más las de polietileno, son las más adecuadas para aplicaciones de alta resistencia donde la tenacidad y la resistencia a daños sean de máxima importancia. Desafortunadamente, a temperaturas relativamente bajas las fibras poliméricas pierden su resistencia, similar a lo que ocurre a todas las matrices poliméricas (figura 16-29).

Los compuestos avanzados también se utilizan con frecuencia para artículos deportivos. Las raquetas de tenis, los palos de golf, los esquís, los bastones para esquí y las cañas de pescar a menudo contienen fibras de carbono o de aramida, ya que su alta rigidez proporciona un mejor rendimiento. En el caso de los palos de golf, las fibras de carbono permiten que exista un peso menor en el vástago y, por lo tanto, más peso en la cabeza. Para las velas ultraligeras de los yates de carrera se utilizan telas reforzadas con fibras de polietileno.

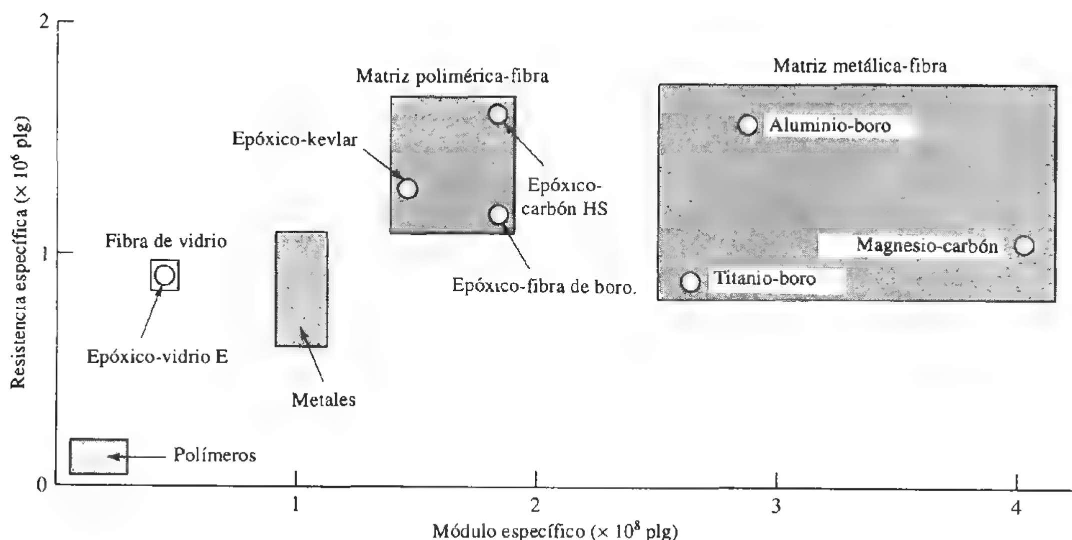


FIGURA 16-28 Comparación del módulo y resistencia específicas de varios materiales compuestos con los correspondientes a metales y polímeros.

Una aplicación única de los compuestos de fibras de aramidas es el blindaje. Los compuestos de Kevlar de alta tenacidad proporcionan una protección balística superior a otros materiales, lo que los hace adecuados para ropa ligera y flexible a prueba de balas.

Los compuestos híbridos están formados por dos o más tipos de fibras. Por ejemplo, las fibras de Kevlar pueden mezclarse con fibras de carbono, para mejorar la tenacidad de un compuesto rígido o se puede mezclar el Kevlar con fibras de vidrio para mejorar la rigidez. Al controlar la cantidad y orientación de cada una de las fibras se puede lograr un buen compuesto para cumplir las necesidades de aplicaciones específicas.

También se pueden producir compuestos tenaces si se tiene especial cuidado en la selección de materiales y de técnicas de proceso. Se puede mejorar la tenacidad a la fractura de los compuestos frágiles utilizando fibras largas y amorfas (como el PEEK y el PPS), en vez de usar matrices cristalinas o con ligamentos cruzados, matrices elastoméricas termoplásticas o polímeros de red interpenetrante.

TABLA 16-4 Ejemplos de materiales reforzados con fibras y sus aplicaciones

Material	Aplicaciones
Aluminio-boro	Aspas de ventilador en motores, otras aplicaciones en aeronaves y en la industria aerospacial
Epóxico-kevlar Poliéster-kevlar	Aeronaves, aplicaciones aerospaciales (incluyendo el transbordador espacial), cascos de barcos, artículos deportivos (incluyendo raquetas de tenis, palos de golf, cañas de pescar), chalecos antibalas
Polímero-grafito	Aplicaciones aerospaciales y automotrices, artículos deportivos
Polímero-vidrio	Aplicaciones automotrices ligeras, aplicaciones para agua dulce y agua de mar, aplicaciones resistentes a la corrosión, artículos deportivos, componentes de aeronaves y aerospaciales

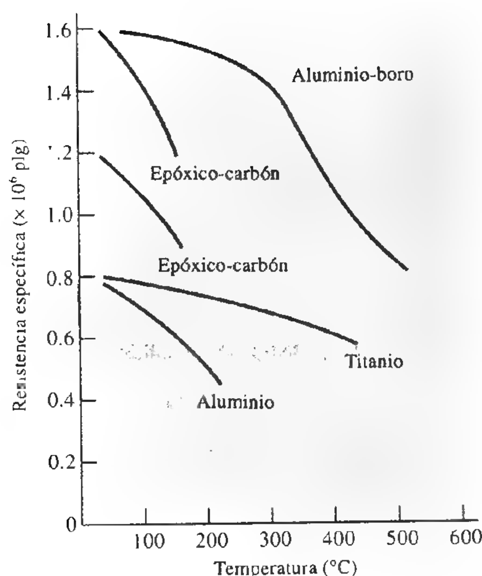


FIGURA 16-29 Resistencia específica en función de la temperatura, para varios compuestos y metales.

Compuestos de matriz metálica Estos materiales, reforzados con fibras metálicas o cerámicas, proporcionan resistencia a alta temperatura. El aluminio reforzado con fibras de *Borsic* ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones aerospaciales, incluyendo puntales para el transbordador espacial. Se han reforzado aleaciones basadas en cobre con fibras de SiC, produciendo hélices de alta resistencia para barcos.

En los compuestos de matriz metálica se utiliza comúnmente el aluminio. En algunos motores diesel las fibras de Al_2O_3 refuerzan los pistones; en algunas aplicaciones aerospaciales se utilizan fibras y *whiskers* de SiC, incluyendo aletas y refuerzos a la estructura de misiles; y las fibras de carbono refuerzan el mástil de la antena de aluminio del telescopio Hubble. Las fibras poliméricas, debido a sus bajas temperaturas de fusión o de degradación, normalmente no son utilizadas en matriz metálica. Sin embargo los *polymets* se producen extruyendo en caliente polvo de aluminio y polímeros cristalinos líquidos de alta temperatura de fusión. Una reducción de mil a uno durante el proceso de extrusión alarga el polímero en filamentos alineados y une las partículas de polvo de aluminio en una matriz sólida.

Los compuestos de matriz metálica pueden encontrar aplicaciones de importancia en componentes para turborreactores y cohetes. Las superaleaciones reforzadas con fibras metálicas (como el tungsteno) o con fibras cerámicas (como el SiC o el B_4N) conservan su resistencia a altas temperaturas, permitiendo que los turborreactores operen con mayor eficiencia. Similarmente, el titanio y los aluminuros de titanio reforzados con fibras de SiC se están tomando en consideración para álabes y discos de turbina.

Una aplicación única para compuestos de matriz metálica es el alambre superconductor, que se requiere en los reactores de fusión. El compuesto intermetálico Nb_3Sn tiene buenas propiedades superconductoras, pero es muy frágil. Para producir alambre de Nb_3Sn, un alambre de niobio puro es recubierto de cobre formando con los dos metales un alambre compuesto (figura 16-30). A continuación el alambre de material compuesto niobio-cobre se recubre de estaño. El estaño se difunde a través del cobre, reaccionando con el niobio para producir el compuesto intermetálico. También se utilizan sistemas niobio-titanio.

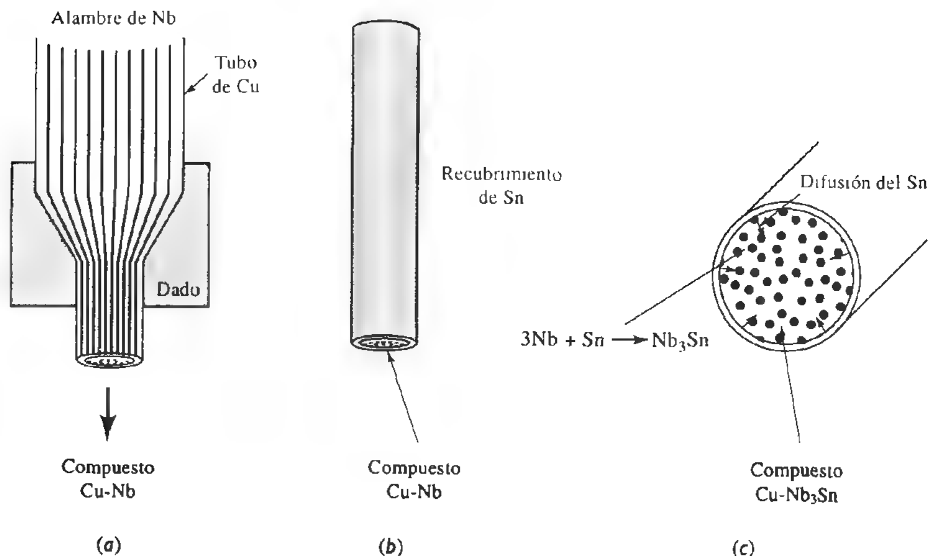


FIGURA 16-30 Manufactura de alambres superconductores compuestos: (a) durante el formado el alambre de niobio es rodeado de cobre. (b) El alambre de material compuesto Nb-Cu se recubre de estaño. (c) El estaño se difunde hacia el niobio, produciendo el compuesto Nb_3Sn-Cu.

Compuestos de matriz cerámica También se está encontrando uso para compuestos que contienen fibras cerámicas en una matriz cerámica. Para ilustrar las propiedades únicas que se pueden obtener de estos materiales se analizarán dos aplicaciones de importancia.

Los compuestos carbono-carbono se utilizan para obtener una extraordinaria resistencia a la temperatura en aplicaciones aerospaciales. Estos compuestos pueden operar a temperaturas de hasta 3000°C y, de hecho, son más resistentes a altas temperaturas que a bajas temperaturas (figura 16-31). Los compuestos carbono-carbono se fabrican formando un tejido de poliacrilonitrilo o de fibra de carbono en un molde, y a continuación impregnándolo con una resina orgánica como la resina fenólica. La pieza se piroliza para convertir la resina fenólica en carbono. El compuesto, que todavía está blando y poroso, se impregna y piroliza varias veces más, incrementando de manera continua su densidad, resistencia y rigidez. Finalmente la pieza se recubre con carburo de silicio, para proteger el compuesto carbono-carbono contra la oxidación. Se pueden obtener resistencias de 300,000 psi y una rigidez de 50×10^6 psi. Estos compuestos se han utilizado como conos de nariz y primero, bordes de vehículos aerospaciales de alto rendimiento como el transbordador espacial, o como discos de freno en vehículos de carrera y en aeronaves comerciales a reacción.

Los compuestos de matriz cerámica-fibra cerámica han obtenido una mejor resistencia y tenacidad a la fractura en comparación con productos cerámicos convencionales (tabla 16-5). Los refuerzos de fibra mejoran de varias maneras la tenacidad de la matriz cerámica. Primero, una grieta que se mueva a través de la matriz encuentra una fibra; si la unión entre la matriz y la fibra no es buena, la grieta se ve obligada a propagarse alrededor de la fibra, a fin de continuar el proceso de fractura. Además, una mala unión permite que la fibra empiece a separarse de la

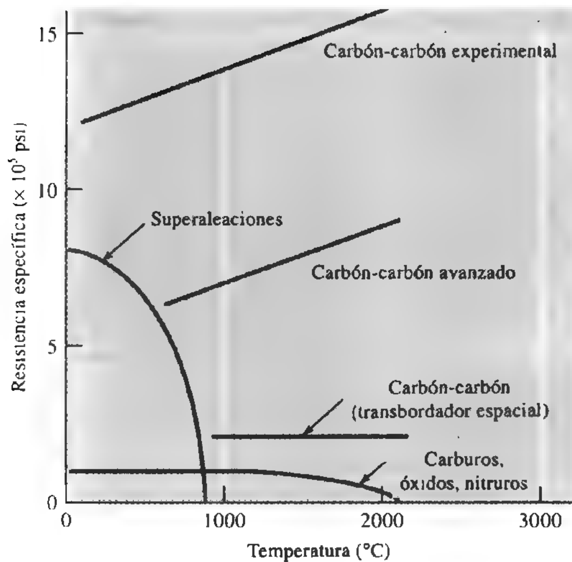


FIGURA 16-31 Resistencia específica de varios compuestos carbono-carbono comparada con la de otros materiales resistentes a altas temperaturas, en función de la temperatura.

matriz [figura 16-32(a)]. Ambos procesos consumen energía, incrementando, por lo tanto, la tenacidad a la fractura. Finalmente, al iniciarse la grieta en la matriz, fibras aún no rotas pueden formar un puente sobre la grieta, proporcionando un esfuerzo compresivo, que evita que la grieta se abra [figura 16-32(b)].

TABLA 16-5 Efecto de las fibras de refuerzo de SiC en las propiedades de materiales cerámicos seleccionados

Material	Resistencia a la flexión (psi)	Tenacidad a la fractura (psi $\sqrt{plg}$)
Al_2O_3	80,000	5,000
Al_2O_3/SiC	115,000	8,000
SiC	72,000	4,000
SiC/SiC	110,000	23,000
ZrO_2	30,000	5,000
ZrO_2/SiC	65,000	20,200
Si_3N_4	68,000	4,000
Si_3N_4 SiC	115,000	51,000
Vidrio	9,000	1,000
Vidrio/SiC	120,000	17,000
Vidrio cerámico	30,000	2,000
Vidrio cerámico/SiC	120,000	16,000


(a)

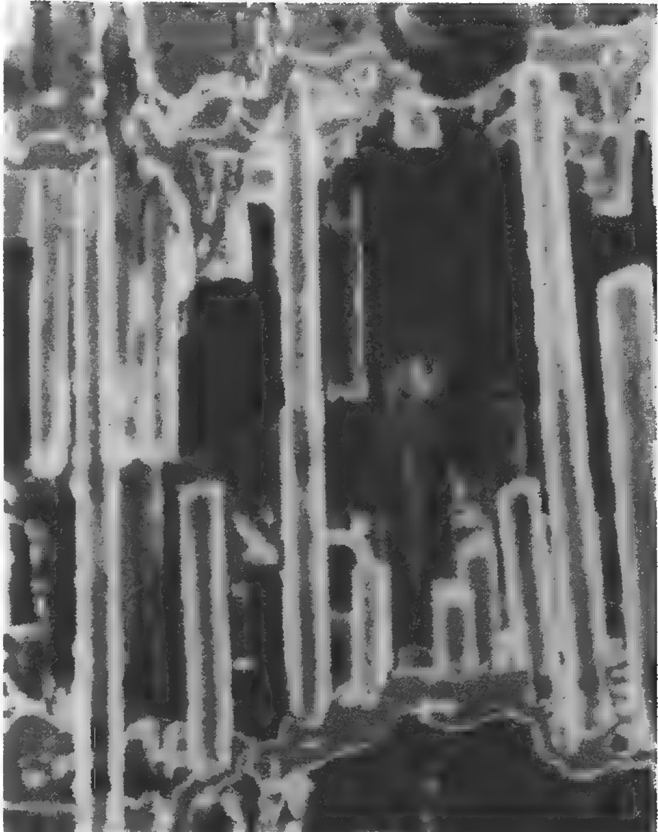

(b)

FIGURA 16-32 Dos formas de falla de compuestos cerámico-cerámico: (a) extracción de las fibras de SiC en una matriz de vidrio, dando al compuesto buena tenacidad (×20). (*De* Metal Handbook, *American Society for Metals, Vol. 9, 9a. Ed., 1985.*) (b) Puentes de algunas fibras a través de una grieta, mejorando la tenacidad del compuesto de matriz cerámica (ampliación desconocida). (*De* Journal of Metals, *Mayo 1991.*)

A diferencia de los compuestos de matriz polimérica y metálica, es necesaria una mala unión en vez de una buena. En consecuencia, es vital el control de la estructura de la interfase. En un vidrio cerámico (basado en $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Li_2O$) reforzado con fibras de SiC, se produce una interfase que contiene carbono y NbC, lo que facilita la separación entre fibra y matriz. Sin embargo, si el compuesto se calienta a temperatura elevada, la interfase se oxida; el óxido ocupa un gran volumen, ejerciendo una fuerza de compresión sobre la fibra, lo cual evita su fácil extracción. Así la tenacidad a la fractura se reduce.

EJEMPLO 16-10 Diseño de un puntal de material compuesto

Diseñe un puntal de matriz epóxica reforzado con fibras unidireccionales, que tenga una sección transversal redonda. El puntal tiene 10 pies de largo y cuando se le aplica una fuerza de 500 lb, no debe estirarse más de 0.10 plg. Debe asegurarse de que el esfuerzo que actúa sobre el puntal sea menor que el esfuerzo de cedencia de la matriz epóxica: 12,000 psi. Si las fibras se rompieran, el puntal se estiraría adicionalmente, pero no se fracturaría de manera catastrófica. El epóxico cuesta aproximadamente 0.80 dólares/lb y tiene un módulo de elasticidad de 500,000 psi.

SOLUCIÓN

Suponga que el puntal se fabricara totalmente de material epóxico (esto es, sin fibras)

$$\varepsilon_{\text{máx}} = \frac{0.10 \text{ plg}}{120 \text{ plg}} = 0.00083 \text{ plg/plg}$$

$$\sigma_{\text{máx}} = E\varepsilon = (500{,}000)(0.00083) = 415 \text{ psi}$$

$$A_{\text{puntal}} = \frac{F}{\sigma} = \frac{500}{415} = 1.2 \text{ plg}^2 \qquad \text{o} \qquad d = 1.24 \text{ plg}$$

Dado que $\rho_{\text{epóxico}} = 1.25 \text{ g/cm}^3 = 0.0451 \text{ lbs/plg}^3$

$$\text{Peso}_{\text{puntal}} = (0.0451)(\pi)(1.24/2)^2(120) = 6.54 \text{ lb}$$

$$\text{Costo}_{\text{puntal}} = (6.54 \text{ lb})(\$0.80/\text{lb}) = \$5.23$$

Sin refuerzo, el puntal es grande y pesado y su costo es alto en vista de la gran cantidad de material epóxico necesario.

En un compuesto, la deformación máxima sigue siendo 0.00083 plg/plg. Si se hace el puntal tan pequeño como sea posible, es decir que opere a 12,000 psi, entonces el módulo de elasticidad mínimo E_c del compuesto es

$$E_c > \frac{\sigma}{\varepsilon_{\text{máx}}} = \frac{12{,}000}{0.00083} = 14.5 \times 10^6 \text{ psi}$$

Existen varios sistemas compuestos posibles. El módulo de la fibra de vidrio es menor de 14.5×10^6 psi; por lo que el refuerzo de vidrio no es una posible elección.

Para fibras de carbono de alto módulo $E = 77 \times 10^6$ psi, su densidad es 1.9 g/cm^3 = 0.0686 lb/plg^3 y el costo es de aproximadamente \$30 /lb. La fracción volumétrica mínima de las fibras

de carbono necesarias para dar un módulo compuesto de 14.5×10^6 psi es

$$E_c = f_C(77 \times 10^6) + (1 - f_C)(0.5 \times 10^6) > 14.5 \times 10^6$$
$$f_c = 0.183$$

La fracción volumétrica del material epóxico que resta es de 0.817. Un área de 0.817 veces el área transversal total del puntal debe soportar una carga de 500 lb con no más de 12,000 psi en caso de que las fibras fallen

$$A_{\text{epóxico}} = 0.817_{\text{total}} = \frac{F}{\sigma} = \frac{500 \text{ lb}}{12{,}000 \text{ psi}} = 0.0416 \text{ plg}^2$$

$$A_{\text{total}} = \frac{0.0416}{0.817} = 0.051 \text{ plg}^2 \qquad \text{o} \qquad d = 0.255 \text{ plg}$$

$$\text{Volumen}_{\text{puntal}} = A_{\text{total}} = (0.051 \text{ plg}^2)(120 \text{ plg}) = 6.12 \text{ plg}^3$$
$$\text{Peso}_{\text{puntal}} = \rho V = [(0.0686)(0.183) + (0.0451)(0.817)](6.12)$$
$$= 0.302 \text{ lb}$$

$$\text{Fracción en peso del carbón} = \frac{(0.183)(1.9 \text{ g/cm}^3)}{(0.183)(1.9) + (0.817)(1.25)} = 0.254$$

$$\text{Peso del carbón} = (0.254)(0.302 \text{ lb}) = 0.077$$
$$\text{Peso del material epóxico} = (0.746)(0.302 \text{ lb}) = 0.225$$
$$\text{Costo}_{\text{puntal}} = (0.077)(\$30) + (0.225)(\$0.80) = \$2.49$$

El puntal reforzado con fibras de carbono tiene menos de la cuarta parte del diámetro de una estructura totalmente epóxica, con sólo el 5% del peso y la mitad del costo.

También se pueden repetir estos cálculos utilizando fibras de Kevlar, con un módulo de 18×10^6 psi, una densidad de 1.44 g/cm^3 = 0.052 lb/plg^3 y un costo de aproximadamente 20 dólares/lb. Al hacerlo, se encuentra que es necesaria una fracción de volumen de fibras de 0.8, lo máximo que se puede incorporar en una matriz. También se obtendría que el diámetro requerido del puntal es de 0.515 plg y que el puntal pesa 1.263 lb, costando $20.94 dólares. El módulo del Kevlar no es lo suficientemente alto para contrarrestar este alto costo.

Aunque las fibras de carbono son las más costosas, permiten obtener un menor peso y el puntal tendría el costo más bajo de material. (Este cálculo no toma en consideración el costo de fabricación del puntal.) Por tanto, el diseño sería de un puntal de 0.255 plg de diámetro, con una fracción volumétrica de fibras de carbono de alto módulo de 0.183.

■

16-8 Materiales compuestos laminares

Los compuestos laminares incluyen recubrimientos muy delgados, superficies protectoras más gruesas, revestimientos metálicos, bimetálicos, laminados y todo un conjunto de aplicaciones. Además, los compuestos reforzados con fibras, producidos a partir de cintas o tejidos se pueden considerar parcialmente laminares. Muchos compuestos laminares están diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión conservando al mismo tiempo un bajo costo, alta resistencia o bajo peso. Otras características de importancia incluyen una resistencia superior al desgaste o a la abrasión, una mejor apariencia, así como características de expansión térmica poco usuales.

Regla de las mezclas Con la regla de las mezclas se pueden estimar algunas de las propiedades, paralelas a las laminillas de los materiales compuestos laminares. También se pueden calcular con poco margen de error, la densidad, la conductividad eléctrica y térmica, y el módulo de elasticidad

$$\begin{aligned} \text{Densidad} &= \rho_c = \Sigma f_i \rho_i \\ \text{Conductividad eléctrica} &= \sigma_c = \Sigma f_i \sigma_i \\ \text{Conductividad térmica} &= K_c = \Sigma f_i K_i \\ \text{Módulo de elasticidad} &= E_c = \Sigma f_i E_i \end{aligned} \tag{16-13}$$

Los compuestos laminares tienen un comportamiento altamente anisotrópico. Las propiedades perpendiculares a las laminillas son

$$\begin{aligned} \text{Conductividad eléctrica} &= \frac{1}{\sigma_c} = \Sigma \frac{f_i}{\sigma_i} \\ \text{Conductividad térmica} &= \frac{1}{K_c} = \Sigma \frac{f_i}{K_i} \\ \text{Módulo de elasticidad} &= \frac{1}{E_c} = \Sigma \frac{f_i}{E_i} \end{aligned} \tag{16-14}$$

Sin embargo, muchas de las propiedades de verdadera importancia, como la resistencia a la corrosión y al desgaste, dependen primordialmente de un solo componente, por lo que la regla de las mezclas no es aplicable.

Producción de compuestos laminares Para producir compuestos laminares se utilizan varios métodos, incluyendo una diversidad de técnicas de deformación y de unión (figura 16-33).

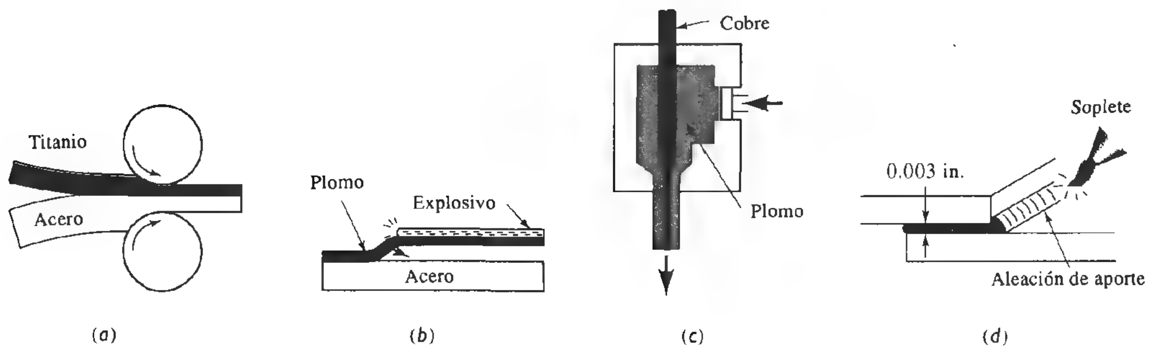


FIGURA 16-33 Técnicas para la producción de compuestos laminares: (a) unión por laminación, (b) unión por explosión, (c) coextrusión y (d) soldadura por capilaridad y difusión.

EJEMPLO 16-11

Los capacitores utilizados para almacenar carga eléctrica esencialmente son compuestos laminares, elaborados con capas alternas de un conductor y un aislante (figura 16-34). Suponga

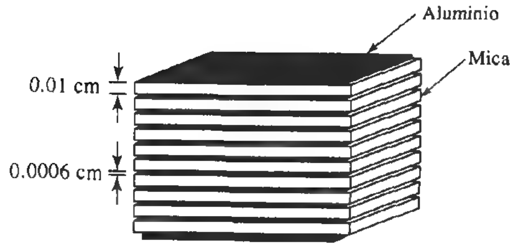


FIGURA 16-34 Capacitor compuesto de capas alternas de aluminio y mica, como ejemplo de un compuesto laminar (para el ejemplo 16-11).

que se construye un capacitor a partir de 10 hojas de mica, cada una de ellas de 0.01 cm de espesor, y 11 hojas de aluminio, cada una de ellas de 0.0006 cm de espesor. La conductividad eléctrica del aluminio es de 3.8×10^5 $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ y la conductividad de la mica es de 10^{-13} $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Determine la conductividad eléctrica del capacitor en las direcciones paralela y perpendicular a las hojas.

SOLUCIÓN

Suponga que las placas del capacitor son de 1 cm^2. Entonces las fracciones en volumen son

$$V_{Al} = (11 \text{ hojas})(0.0006 \text{ cm})(1 \text{ cm}^2) = 0.0066 \text{ cm}^3$$

$$V_{mica} = (10 \text{ hojas})(0.01 \text{ cm})(1 \text{ cm}^2) = 0.1 \text{ cm}^3$$

$$f_{Al} = \frac{0.0066}{0.0066 + 0.1} = 0.062 \qquad f_{mica} = \frac{0.1}{0.0066 + 0.1} = 0.938$$

Paralela

$$\sigma = (0.062)(3.8 \times 10^5) + (0.938)(10^{-13}) = 0.24 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Perpendicular

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{0.062}{3.8 \times 10^5} + \frac{0.938}{10^{-13}} = 0.938 \times 10^{13}$$

$$\sigma = \frac{1}{0.938 \times 10^{13}} = 1.07 \times 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

El compuesto, o capacitor, tiene una alta conductividad paralela a las placas, pero actúa como un aislante en dirección perpendicular a las mismas.

A menudo se unen capas individuales mediante *unión adhesiva* como en la producción del triplay o madera contrachapada. Los compuestos de matriz polimérica formados por varias capas de tejido o de cinta también se unen por cementación adhesiva; entre cada capa de preforma se coloca una película de polímero que no ha terminado de polimerizar. Al comprimirse las capas a una temperatura elevada, se termina la polimerización y las fibras preformadas se unen, para producir compuestos que pueden tener docenas de capas de espesor.

La mayoría de los compuestos laminares metálicos, como los revestimientos metálicos y los materiales bimetálicos, se producen mediante la *unión por deformación*, como la unión por laminación en caliente o en frío. La presión ejercida por los rodillos rompe la película de óxido

de la superficie, poniendo las superficies en contacto átomo con átomo, y permitiendo que ambas se unan. También se puede utilizar una unión explosiva. Una carga explosiva proporciona la presión requerida para la unión de los metales. Este proceso se utiliza particularmente para unir placas muy grandes que no caben en un tren de laminación.

Compuestos laminares muy sencillos, como el cable coaxial, se producen al coextruir dos materiales a través de un dado, de tal forma que el material blando rodee al más duro. De esta manera, se puede recubrir un alambre conductor metálico con un polímero termoplástico aislante.

La **soldadura capilar** puede unir placas compuestas. Las hojas metálicas, separadas por un espacio muy pequeño, de preferencia alrededor de 0.003 plg, se calientan por encima de la temperatura de fusión del material de aporte, el cual ya fundido es atraído por acción capilar hacia la unión.

16-9 Ejemplos y aplicaciones de compuestos laminares

El número de compuestos laminares es tan variado y tan numerosas sus aplicaciones e intenciones que no es posible efectuar generalizaciones en relación con su comportamiento. En lugar de eso, se examinarán las características de unos cuantos ejemplos de uso común.

Laminados Los laminados son capas de materiales unidos por un adhesivo orgánico. En el vidrio de seguridad, un adhesivo plástico, como el polivinil butiral une dos piezas de vidrio; el adhesivo impedirá que al romperse la pieza vuelen los fragmentos de vidrio. Los laminados se utilizan como aislamiento en motores, para tarjetas, para tableros de circuitos impresos y para elementos decorativos como muebles y cubiertas de Formica®.

Los *microlaminados* incluyen compuestos formados por capas alternas de hojas de aluminio y de polímero reforzado por fibras. El *Arall* (laminado de aramida y aluminio) y el *Glare* (laminado de vidrio y aluminio) se han desarrollado como posibles materiales para recubrimiento de aeronaves. En el Arall, una fibra de aramida como el Kevlar se prepara como tejido o cinta unidireccional, se impregna con un adhesivo y se lamina entre capas de una aleación de aluminio (figura 16-35). El laminado compuesto tiene una combinación poco usual de resistencia, rigidez, resistencia a la corrosión y bajo peso. La resistencia a la fatiga se ha mejorado, ya que la interfase

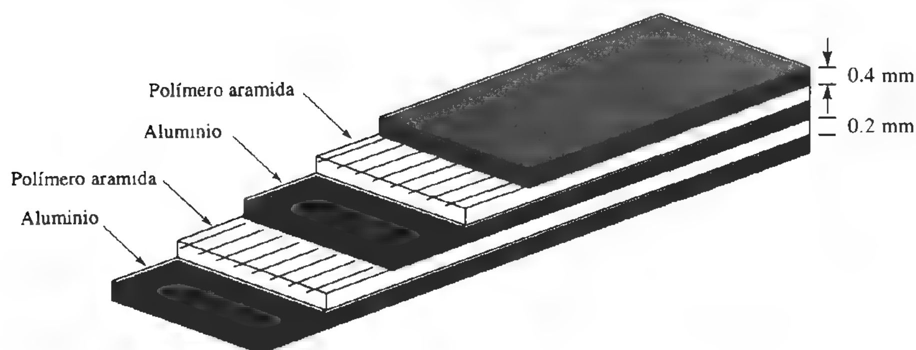


FIGURA 16-35 Diagrama esquemático de un laminado de aramida y aluminio, el Arall, que tiene buen potencial para aplicaciones aerospaciales.

entre capas puede bloquear las grietas. En comparación con los compuestos de matriz polimérica, los microlaminados tienen una buena resistencia a las descargas eléctricas de los relámpagos (importante en aplicaciones aerospaciales), son conformables, maquinables y de fácil reparación.

Metales revestidos Los materiales revestidos son compuestos metal-metal. Un ejemplo común de **revestimiento metálico** son las monedas de plata de Estados Unidos. Una aleación de Cu-80% Ni está unida en ambos lados a una aleación de Cu-20% Ni. La relación de espesor es de aproximadamente 1/6: 2/3: 1/6. La aleación de alto níquel tiene color plateado, en tanto que el núcleo, principalmente de cobre, tiene un bajo costo.

Los materiales revestidos dan una buena resistencia a la corrosión y tienen alta resistencia. El *Alclad* es un compuesto revestido en el cual se une el aluminio comercial puro con aleaciones de aluminio de resistencias más elevadas. El aluminio puro protege la aleación de alta resistencia contra la corrosión. El espesor de la capa de aluminio puro es de 1 a 15% del espesor total. El Alclad se utiliza en la construcción de aeronaves, de intercambiadores de calor, de edificios y de depósitos de almacenamiento, donde se desean combinaciones de resistencia a la corrosión, resistencia y poco peso.

Bimetálicos Los indicadores y controladores de temperatura aprovechan los diferentes coeficientes de expansión térmica de dos metales en un compuesto laminar. Si se calientan las dos piezas de metal, el que tenga mayor coeficiente de expansión térmica se hace más largo (figura 16-36). Si las dos piezas de metal están unidas rígidamente entre sí, la diferencia de coeficientes hace que la tira se doble produciendo una superficie curva. La cantidad de movimiento depende de la temperatura; midiendo la curvatura o la deflexión de la tira, se puede determinar la temperatura. Igualmente, si el extremo libre de la tira mueve un relevador, la tira puede conectar y desconectar un horno o un aire acondicionado y regular la temperatura.

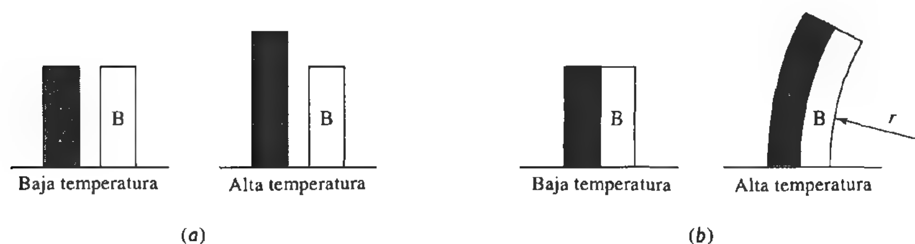


FIGURA 16-36 Efecto del coeficiente de expansión térmica en el comportamiento de los bimetálicos: (a) el incremento en la temperatura aumenta la longitud de un metal más que el otro. (b) Si ambos metales están unidos, la diferencia de expansión genera un radio de curvatura.

Los metales que se seleccionen para los **bimetálicos** deben tener (a) coeficientes de expansión térmica distintos, (b) características de expansión reversibles y repetibles y (c) un módulo de elasticidad alto, de manera que el dispositivo bimetálico pueda funcionar. Frecuentemente la tira de baja expansión se fabrica de Invar, una aleación hierro-níquel, en tanto que la tira de alta expansión puede estar hecha de latón, Monel o níquel puro.

Los bimetálicos pueden funcionar como interruptores, igual que como termostatos; si aumenta mucho la corriente que pasa a través de la tira, el calentamiento hará que el bimetálico se flexione y abra el circuito.

16-10 Estructuras tipo emparedado o sandwich

Los materiales en **emparedado** tienen capas delgadas de material de recubrimiento unidas a algún material ligero de relleno, como una espuma de polímero. Ni el relleno ni el material de recubrimiento son resistentes o rígidos, pero el compuesto tiene ambas propiedades. Un ejemplo familiar es el cartón corrugado. Un núcleo corrugado de papel se une por ambos lados a papel plano y grueso. Ni el núcleo corrugado ni el papel de recubrimiento es rígido, pero su combinación lo es.

Otro ejemplo importante es la estructura en panal que se utiliza en aplicaciones para aeronaves. Se produce un **panal** al unir una tira delgada de aluminio en puntos específicos. A continuación el material para el panal se expande para producir un panel celular de muy baja densidad, que por sí mismo es inestable (figura 16-37). Sin embargo, cuando a ambos lados del panal se le adhieren hojas de aluminio, se obtiene un emparedado muy rígido, fuerte y excepcionalmente ligero, con una densidad tan baja como 0.04 g/cm^3.

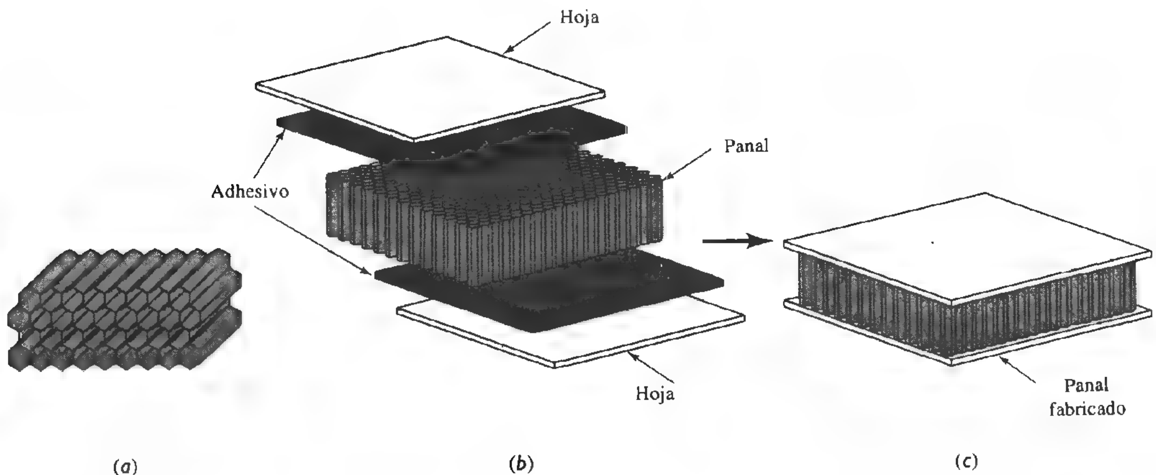


FIGURA 16-37 Un núcleo en forma de panal constituido por celdas hexagonales (a) que se pueden unir a dos hojas mediante capas adhesivas produciendo (b) una estructura excepcionalmente ligera, rígida y resistente (c).

Las celdas del panal pueden tener una diversidad de formas, hexagonales, cuadradas, rectangulares o senoidales, y se pueden fabricar de aluminio, fibra de vidrio, papel, polímeros de aramida y otros materiales. Las celdas del panal pueden estar rellenas de espuma o fibra de vidrio, para proporcionar una excelente absorción de sonidos y vibraciones. La figura 16-38 describe un método mediante el cual se puede fabricar el panal.

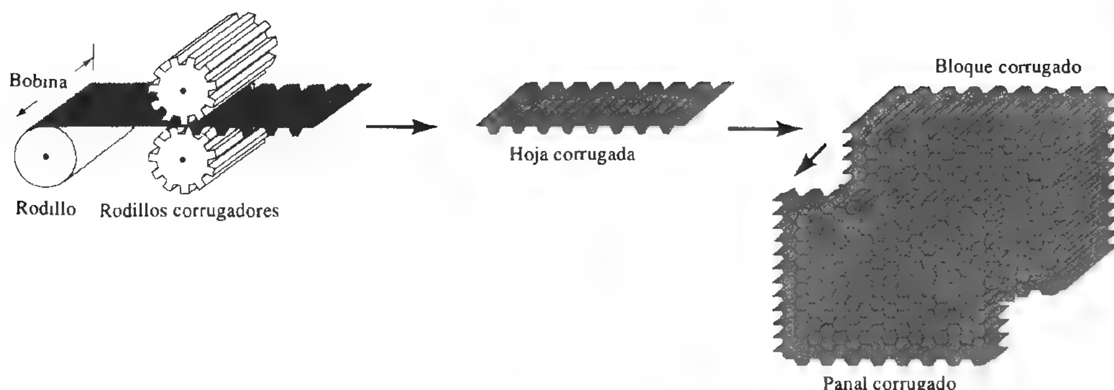


FIGURA 16-38 Método corrugado para la manufactura de un núcleo en forma de panal, un rollo de material (como el aluminio) se corruga entre rodillos. Las hojas corrugadas se unen entre sí con adhesivo y a continuación se cortan al espesor deseado.

RESUMEN

Los compuestos están formados por dos o más materiales, unidos para dar una combinación de propiedades que no se pueden obtener en ninguno de los materiales originales. Casi es posible lograr cualquier combinación de metales, polímeros y materiales cerámicos. En muchos casos, se puede utilizar la regla de las mezclas para estimar las propiedades del compuesto.

- Los materiales endurecidos por dispersión, que no son verdaderos compuestos, contienen partículas de óxido excepcionalmente pequeñas en una matriz de metal. Los pequeños dispersoides estables interfieren con el deslizamiento, dando buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas.
- Los verdaderos compuestos particulados contienen partículas que dan combinaciones de propiedades al compuesto. Los compuestos de matriz metálica contienen partículas cerámicas o metálicas, que proporcionan dureza, mejor resistencia al desgaste, aseguran buena conductividad eléctrica, buena tenacidad o buena resistencia a la corrosión. Los compuestos de matriz polimérica contienen partículas que mejoran la rigidez, la resistencia al calor, la conductividad eléctrica y, al mismo tiempo, mantienen bajo peso, facilidad de fabricación o un bajo costo.
- Los compuestos reforzados con fibras proporcionan mejoría en la resistencia, rigidez o rendimiento a altas temperaturas en metales y polímeros, dándole tenacidad a los materiales cerámicos:
  - Las fibras típicamente tienen bajas densidades, dando una resistencia y un módulo específico altos, pero a menudo son muy frágiles.
  - Las fibras pueden ser continuas o discontinuas. Las discontinuas que tienen una relación forma alta (l/d) producen un mejor refuerzo.
  - Las fibras se introducen en la matriz con una diversidad de orientaciones. Se obtienen orientaciones aleatorias y un comportamiento isotrópico utilizando fibras discontinuas; las fibras alineadas en una sola dirección producen compuestos de comportamiento anisotrópico, con grandes mejorías en resistencia y rigidez paralelas a la dirección de la fibra. Las propiedades se pueden diseñar e integrar para cumplir con las cargas impuestas, mediante la orientación de las fibras en varias direcciones.

- Los compuestos laminares están formados por capas de materiales distintos. Estas capas pueden ser de hojas de metales distintos con uno de ellos aportando la resistencia y otro la dureza o la resistencia a la corrosión. Las capas también pueden incluir hojas de materiales reforzados con fibras unidas a hojas de metal o de polímero o incluso hojas reforzadas con fibras orientadas hacia distintas direcciones. Los compuestos laminares son siempre anisotrópicos.

  Los materiales tipo emparedado, incluyendo los panales, son compuestos laminares excepcionalmente ligeros, con caras sólidas unidas a un núcleo prácticamente hueco.

GLOSARIO

Bimetálico Material laminar compuesto, producido al unir dos tiras de metal con distintos coeficientes de expansión térmica, haciendo el material sensible a los cambios de temperatura.

Carbonización Expulsión de los átomos distintos al carbono de una fibra polimérica, dejando una fibra de carbono de alta resistencia. Este proceso también es conocido como pirolización.

Carburos cementados Compuestos particulados que contienen partículas cerámicas duras, unidas a una matriz metálica blanda. El compuesto combina alta dureza y capacidad de corte, manteniendo de todas formas una buena resistencia al impacto.

Cintas Tiras de preformas cuyo espesor es de un solo filamento; los filamentos pueden ser fibras unidireccionales o bien tejidas. Se pueden unir varias capas de cintas para producir estructuras compuestas.

Compocolado Inyección a presión de una mezcla tixotrópica de una aleación y de un material de relleno en un dado para formar un compuesto.

Delaminación Separación de las capas individuales de un compuesto reforzado con fibras.

Depósito químico de vapor Método de manufactura de materiales, consistente en condensar el material en estado de vapor en un sustrato sólido.

Dispersoides Pequeñas partículas de óxido formadas en una matriz metálica, que interfieren con los movimientos de dislocación proporcionando endurecimiento, incluso a temperaturas elevadas.

Emparedado Material compuesto, construido de un material ligero y de baja densidad, rodeado por capas densas y sólidas. El emparedado combina un peso ligero general con excelente rigidez.

Enrollado de filamentos Proceso para producir compuestos reforzados con fibras, en el cual las fibras continuas se enrollan alrededor de un molde o mandril. Las fibras pueden estar preimpregnadas o bien cuando han sido enrolladas pueden impregnarse, para completar la producción del compuesto.

Extrusión-estirado Método para la producción de compuestos que contienen esteras o fibras continuas.

Fibras de aramidas Clase de fibras poliméricas, como el Kevlar, formada a partir de poliamidas, que contienen el anillo de benceno en la estructura del polímero.

Hebras Fibras cortadas en pequeños trozos.

Hilados Paquetes de menos de 10,000 filamentos.

Hilos Fibras continuas, producidas a partir de un grupo de filamentos retorcidos.

Mecha Paquete con más de 10,000 filamentos.

Módulo específico Resultado de la división del módulo de elasticidad entre la densidad.

Panal Conjunto ligero, pero rígido, formado con una tira de aluminio unida y expandida para formar el núcleo de una estructura tipo emparedado.

Precursor Fibra polimérica que se carboniza para producir las fibras de carbono.

Preformas Capas de fibras de resinas sin polimerizar. Después de apilar las preformas para conformar la estructura deseada, su polimerización une las capas entre sí.

Recubierta Recubrimiento de las fibras de vidrio con un material orgánico que mejora la unión y la resistencia a la humedad dentro del material compuesto.

Regla de las mezclas Enunciado que dice que las propiedades de un material compuesto son función de la fracción en volumen de cada material dentro del mismo.

Relación de forma Longitud de una fibra dividida entre su diámetro.

Resistencia específica Resultado de la división de la resistencia de un material entre su densidad.

Revestimiento metálico Capa externa con buena resistencia a la corrosión o alta dureza de un compuesto laminar para cubrir el objetivo de bajo costo o de más alta resistencia.

Soldadura capilar Proceso en el cual se introduce un metal líquido de aporte mediante acción capilar entre dos materiales base sólidos, que deben ser unidos. Al solidificarse la aleación de aporte, se obtiene la unión.

Tixotrópico Capacidad de un material parte líquido y parte sólido, para conservar su forma hasta que se le aplica un esfuerzo, que lo hace fluir como líquido.

Whiskers Fibras muy delgadas que crecen de tal forma que producen cristales individuales sin dislocaciones móviles, dando por lo tanto, resistencias cercanas a las teóricas.

PROBLEMAS

16-1 Se produce níquel en un contenido de 2% de torio en forma de polvo. Se consolida en una pieza y se sinteriza en presencia de oxígeno, haciendo que todo el torio produzca esferas de ThO_2 de 80 nm de diámetro. Calcule el número de esferas por cm^3. La densidad del ThO_2 es de 9.86 g/cm^3.

16-2 El polvo esférico de aluminio de 0.002 mm de diámetro es tratado para crear una capa delgada de óxido y a continuación se utiliza para producir un material endurecido por dispersión SAP con un 10% en volumen de Al_2O_3. Calcule el espesor promedio de la película de óxido antes de la compactación y el sinterizado de los polvos para formar la pieza.

16-3 Se introducen partículas de itria (Y_2O_3) de 750 Å de diámetro en el tungsteno mediante oxidación interna. Mediciones con microscopio electrónico muestran que existen 5×10^{14} partículas de óxido por cm^3. Calcule el porcentaje en peso de Y originalmente en la aleación. La densidad del Y_2O_3 es de 5.01 g/cm^3.

16-4 Sin ningún tratamiento especial, se determina que el aluminio típicamente tiene una capa de Al_2O_3 de 3 nm de espesor. Si polvo esférico de aluminio, preparado con un diámetro total de 0.01 mm, se utiliza para producir un material endurecido por dispersión calcule el porcentaje de volumen de Al_2O_3 en el material y el número de partículas de óxido por cm^3. Suponga que el óxido se rompe en partículas en forma de disco de 3 nm de espesor y de 3×10^{-4} mm de diámetro. Compare el número de partículas de óxido por cm^3 con el número de átomos en solución sólida por cm^3 cuando se agrega 3% atómico de un elemento de aleación al aluminio.

16-5 Calcule la densidad del carburo cementado, o cermet, de matriz de titanio, si el compuesto contiene 50% en peso de WC, 22% en peso de TaC y 14% en peso de TiC. (Vea el ejemplo 16-2 para las densidades de los carburos.)

16-6 Una típica rueda para trituración tiene 9 plg de diámetro, 1 plg de espesor y pesa 6 lb. La rueda contiene SiC (con densidad de 3.2 g/cm^3) unido mediante vidrio de sílice (densidad 2.5 g/cm^3); 5% del volumen de la rueda es porosidad. El SiC está en forma de cubos de 0.04 cm. Calcule:
(**a**) la fracción en volumen de las partículas SiC en la rueda, y
(**b**) el número de partículas de SiC de la rueda perdidas, una vez que se haya utilizado hasta dejarla de un diámetro de 8 plg.

16-7 Un material de contacto eléctrico se produce al infiltrar cobre en un material compacto de carburo de tungsteno poroso (WC). La densidad del compuesto final

es 12.3 g/cm^3. Suponiendo que se llenan todos los poros con cobre, calcule
(a) la fracción en volumen del cobre dentro del compuesto,
(b) la fracción en volumen de poros en el compacto WC antes de la infiltración, y
(c) la densidad original del compacto WC antes de la infiltración.

16-8 Un material para contactos eléctricos se produce al hacer primero un material compacto de tungsteno poroso que pesa 125 g. En el compacto se introduce plata líquida; una medición cuidadosa indica que se han infiltrado 105 g de plata. La densidad final del material compuesto es 13.8 g/cm^3. Calcule la fracción en volumen del compacto original que corresponde a la porosidad interconectada y a la fracción volumétrica que corresponde a la porosidad cerrada (sin infiltración de plata).

16-9 ¿Cuánta arcilla debe agregarse a 10 kg de polietileno para producir un material compuesto de bajo costo, con un módulo de elasticidad superior a 120,000 psi, y una resistencia a la tensión por encima de 2000 psi? La densidad de la arcilla es 2.4 g/cm^3 y la del polietileno es 0.92 g/cm^3.

16-10 Se desea producir una pieza epóxica ligera para aislamiento térmico. Hay esferas huecas de vidrio disponibles cuyo diámetro exterior es 1/16 de plg y con un espesor de pared de 0.001 plg. Determine el peso y el número de esferas que deben agregarse al componente epóxico para producir una libra de compuesto, con una densidad de 0.65 g/cm^3. La densidad del vidrio es 2.5 g/cm^3 y la del material epóxico es 1.25 g/cm^3.

16-11 Se introducen 5 kg de fibras continuas de boro en orientación unidireccional, en 8 kg de una matriz de aluminio. Calcule
(a) la densidad del compuesto
(b) el módulo de elasticidad paralelo a las fibras y
(c) el módulo de elasticidad perpendicular a las fibras.

16-12 Se desea producir 10 lb de un compuesto reforzado con fibras unidireccionales continuas de carbono HS en una matriz poliimida, que tenga un módulo de elasticidad de por lo menos 25×10^6 psi paralelo a las fibras. ¿Cuántas libras de fibra se requieren? Vea el capítulo 15 para las propiedades de la poliimida.

16-13 Se produce un compuesto continuo reforzado unidireccionalmente que contiene 60% en volumen de fibras de carbono HM en una matriz epóxica. El material epóxico tiene una resistencia a la tensión de 15,000 psi. ¿Qué fracción de la fuerza aplicada es soportada por las fibras?

16-14 Una matriz de poliéster con una resistencia a la tensión de 13,000 psi está reforzada con fibras de Al_2O_3. ¿Qué porcentaje en volumen de fibras deberá agregarse para asegurarse de que las fibras soporten el 75% de la carga aplicada?

16-15 Una matriz epóxica está reforzada con 40% en volumen de fibras de vidrio E para producir un compuesto de 2 cm de diámetro, que debe soportar una carga de 25,000 N. Calcule el esfuerzo que actúa sobre cada una de las fibras.

16-16 Una aleación de titanio, con un módulo de elasticidad de 16×10^6 psi, es utilizada para fabricar una pieza de 1000 lb para un vehículo espacial tripulado. Determine el peso de la pieza con el mismo módulo de elasticidad paralelo a las fibras, si la pieza está fabricada de
(a) aluminio reforzado con fibras de boro, y
(b) poliéster (con un módulo de 650,000 psi) reforzado con fibras de carbono de alto módulo.
(c) Compare el módulo específico para cada uno de los tres materiales.

16-17 Se introducen fibras de Al_2O_3 cortas, pero alineadas, con un diámetro de 20 μm, en una matriz de nylon 6,6. La resistencia de la unión entre fibras y matriz se estima en 1000 psi. Calcule la longitud crítica de las fibras y compárela con una situación en la cual se utilicen *whiskers* de alúmina de 1 μm en vez de estas fibras. ¿Cuál es la relación de forma mínima en cada uno de los casos?

16-18 Se preparan varios compuestos de matriz epóxica utilizando distintas longitudes de fibras de ZrO_2 de 3 μm de diámetro y se encontró que la resistencia del compuesto se incrementa al aumentar la longitud de las fibras hasta 5 mm. Para fibras más largas, la resistencia casi no se modifica. Estime la resistencia de la unión entre fibras y matriz.

16-19 Al producirse un compuesto de matriz polimérica, se introducen fibras de vidrio discontinuas directamente dentro de la matriz; en un segundo caso, las fibras primero se "recubren". Analice el efecto que esta diferencia pudiera tener en la longitud crítica de fibra y en la resistencia del compuesto.

16-20 Un compuesto de aluminio reforzado con fibras de *Borsic* aparece en la figura 16-19. Estime las fracciones en volumen de tungsteno, boro y de matriz para este compuesto. Calcule el módulo de elasticidad paralelo a las fibras para este compuesto. ¿Cuál sería el módulo, si se pudiera producir una fibra de boro de ese mismo tamaño, sin precursor de tungsteno?

16-21 En la figura 16-19 aparece una matriz de nitruro de silicio, reforzado con fibras de carburo de silicio con un precursor de carbono HS. Estime las fracciones en volumen del SiC, del Si_3N_4 y del carbono para este compuesto. Calcule el módulo de elasticidad paralelo a las fibras para el compuesto. ¿Cuál sería el módulo, si se pudiera producir una fibra de SiC del mismo tamaño, sin precursor de carbono?

16-22 Explique la razón por la cual la unión entre fibras de carbono y matriz epóxica deberá resultar excelente, en tanto que la unión entre fibras de nitruro de silicio y la matriz de carburo de silicio debe resultar mala.

16-23 Una matriz de poliimida debe ser reforzada con 70% en volumen de fibras de carbono para dar un módulo de elasticidad mínimo de 40×10^6 psi. Recomiende un proceso para producir las fibras de carbono requeridas. Estime la resistencia a la tensión de las fibras producidas.

16-24 Se produce un capacitor eléctrico formado por un emparedado de 19 capas de teflón de 0.02 mm de espesor, entre 20 placas de plata de 0.08 mm de espesor. Determine la conductividad eléctrica del capacitor
(a) paralela a las hojas y
(b) perpendicular a las hojas.
La conductividad eléctrica de la plata es de 6.8×10^5 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ y la del teflón es de 10^{-16} $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

16-25 Un microlaminado, el Arall, se produce utilizando 5 hojas de aluminio de 0.4 mm de espesor y 4 hojas de material epóxico de 0.2 mm de espesor, reforzado con fibras de Kevlar alineadas unidireccionalmente. La fracción en volumen de las fibras de Kevlar en estas hojas intermedias es de 55%. Calcule el módulo de elasticidad del microlaminado, paralelo y perpendicular a las fibras de Kevlar alineadas de manera unidireccional. ¿Cuáles son las ventajas principales del material Arall en comparación con las del aluminio sin reforzar?

16-26 Un laminado, compuesto de un aluminio de 0.1 mm de espesor colocado en emparedado alrededor de una capa de 2 cm de espesor de espuma de poliestireno (*Styrofoam*), se produce como material aislante. Calcule la conductividad térmica del laminado paralela y perpendicular a las capas. La conductividad térmica del aluminio es 0.57 cal/cm · s · K y la de la espuma es de 0.000077 cal/cm · s · K.

16-27 Una hoja de polímero de 0.01 cm de espesor, con un módulo de elasticidad de 0.7×10^6 psi, es colocada en emparedado entre dos hojas de vidrio de 4 mm de espesor, con un módulo elasticidad de 12×10^6 psi. Calcule el módulo de elasticidad del compuesto paralela y perpendicularmente a las hojas.

16-28 Una moneda norteamericana de 25 centavos tiene un diámetro de 15/16 plg y aproximadamente un espesor de 1/16 plg. El cobre cuesta aproximadamente $1.10/lb y el níquel aproximadamente $4.10/lb. Calcule el costo del material en una moneda de 25 centavos fabricada de compuesto en comparación con una moneda igual fabricada totalmente de níquel.

16-29 Calcule la densidad de una estructura en panal compuesta por los siguientes elementos: se producen las dos hojas de cubierta de 2 mm de espesor utilizando una preforma de matriz epóxica con un 55% en volumen de fibras de vidrio E. El panal de aluminio tiene un espesor de 2 cm. Las celdas son cuadros de 0.5 cm y las paredes de las celdas tienen un espesor de 0.1 mm. Estime la densidad de la estructura. Compare el peso de un tramo de panal de 1 × 2 m, en comparación con un tramo de aluminio sólido con las mismas dimensiones.



Problemas de diseño

16-30 Diseñe el material para el ala de un aeroplano, que tenga una conductividad eléctrica de por lo menos 2×10^3 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ (vea la tabla 18-1 para valores típicos de metales y polímeros), un módulo de elasticidad de por lo menos 12×10^6 psi y una resistencia a la corrosión razonable.

16-31 Considere una aleación de cobre con 15% en peso de Sn [figura 13-10(b)]. Diseñe un proceso de compocolado que permita la introducción de 40% en volumen de SiC. La densidad de la aleación es de 8.5 g/cm³ y la del SiC es de 3.0 g/cm³.

16-32 Diseñe los materiales y el proceso que se requiere para producir un compuesto de fibra de vidrio reforzado por fibras discontinuas, pero alineadas, que formarán el cofre de un automóvil deportivo. El compuesto deberá tener una densidad de menos de 1.6 g/cm³ y una resistencia de 20,000 psi. Asegúrese de enlistar todas las hipótesis que se efectúen en la creación de su diseño.

16-33 Para almacenar Cl líquido se debe diseñar un tanque esférico de 3 pies de diámetro interior. El depósito debe tener un módulo de elasticidad en dirección tangencial de por lo menos 15×10^6 psi, con una conductividad térmica en dirección radial de no más de 0.006 cal/cm · s · K y deberá pesar no más de 170 lb. Utilizando sólo los materiales de la tabla 21-3, diseñe un material y un espesor del depósito que resulte adecuado. Estime el costo de los materiales del tanque, para que no resulte prohibitivamente oneroso.

16-34 Diseñe un material para contactos eléctricos y un método para su producción, que dé como resultado una densidad no mayor de 6 g/cm³, y que por lo menos el 50% en volumen del material sea conductor.

CAPÍTULO 17

Materiales para la construcción

17-1 Introducción

En la construcción de edificios, carreteras, puentes y de una gran parte de la infraestructura de cualquier nación se utiliza un cierto número de materiales importantes. En este capítulo, se verán tres de los materiales de mayor relevancia: la madera, el concreto y el asfalto. Éstos de hecho son materiales compuestos, y por lo menos una parte de sus características puede explicarse en términos del análisis del capítulo anterior.

17-2 Estructura de la madera

La madera es uno de los materiales que resulta más familiar. Aunque no se trata de un material de alta tecnología, la mayoría de los hogares tiene múltiples objetos de madera, material que es altamente valuado por su belleza. Además de eso, es tan resistente y ligera, que todavía en muchos países predomina su uso en la industria de la construcción.

La madera se puede considerar como un complejo material compuesto reforzado con fibras, formado de largas celdas poliméricas tubulares, alineadas unidireccionalmente en una matriz polimérica. Además, los tubos poliméricos están compuestos de haces de fibras de celulosa parcialmente cristalinas, alineadas en diversos ángulos respecto a los ejes de los tubos. Esta configuración proporciona excelentes propiedades a tensión en dirección longitudinal.

La madera está formada por cuatro constituyentes principales. Las fibras de **celulosa** representan aproximadamente del 40 al 50 por ciento de la madera. La celulosa es un polímero termoplástico natural con un grado de polimerización de aproximadamente 10,000. En la figura 17-1 aparece la estructura de la celulosa. Aproximadamente del 25 al 35 por ciento de un árbol es **hemicelulosa**, un polímero con un grado de polimerización de aproximadamente 200. Otro 20 o 30 por ciento de un árbol es **lignina**, un aglutinante orgánico de bajo peso molecular, que une los diversos constituyentes de la madera. Finalmente, los **extractivos** son impurezas orgánicas como aceites, que proporcionan color a la madera o que actúan como preservativos contra el entorno y los insectos, y minerales inorgánicos, como el sílice, los cuales provocan el dete-

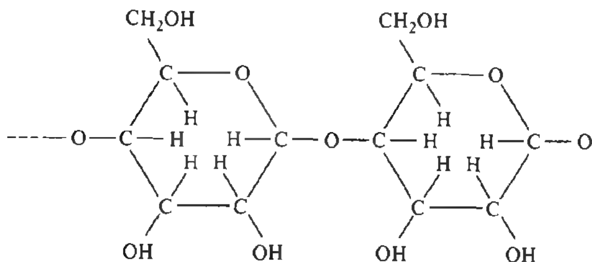


FIGURA 17-1 Estructura de los filamentos de celulosa en la madera.

rioro de las hojas de sierras o hachas al aserrar la madera. Los extractivos pueden representar hasta un diez por ciento del total de la madera.

Hay tres niveles importantes en la estructura de la madera: la estructura de las fibras, la estructura de las celdas y la macroestructura (figura 17-2).

FIGURA 17-2 Estructura de la madera: (a) Macroestructura, que incluye una estructura en capas, identificada por los anillos de crecimiento anual; (b) detalle de la estructura de celda dentro de un anillo de crecimiento anual; (c) estructura de una celda, incluyendo varias capas compuestas de microfibrillas de fibras de celulosa, de fibras de hemicelulosa y de lignina; (d) cadenas alineadas, de celulosa parcialmente cristalina en la microfibrilla.

Estructura fibrosa El componente básicos de la madera es la celulosa, $C_6H_{10}O_5$ configurada en cadenas poliméricas que forman fibras largas. Gran parte de cada fibra está en estado cristalino, las regiones cristalinas están separadas por pequeños tramos de celulosa amorfa. El conjunto de cadenas de celulosa está recubierto de una capa de hemicelulosa amorfa, con sus cadenas orientadas aleatoriamente. Finalmente, la hemicelulosa está cubierta con lignina. Todo el conjunto, formado de cadenas de celulosa, cadenas de hemicelulosa y lignina se conoce como **microfibrilla**; virtualmente la microfibrilla puede alcanzar una longitud infinita.

Estructura de la celda El árbol está compuesto de celdas alargadas, que a menudo tienen una relación de forma de 100 o más, y que constituyen aproximadamente el 95 por ciento del material sólido en la madera. Las celdas huecas están formadas por varias capas construidas a partir de microfibrillas. La primera pared o pared principal de la celda contiene microfibrillas orientadas aleatoriamente. Conforme se engrosa la pared de la celda, se forman otras tres capas distintas. Las paredes externas e internas contienen microfibrillas orientadas en dos direcciones que no son paralelas a la celda. La pared intermedia, que es la más gruesa, contiene microfibrillas alineadas de manera unidireccional, generalmente en un ángulo no exactamente paralelo al eje de la celda.

Macroestructura Un árbol está formado por varias capas. La capa externa, es decir, la corteza, protege al árbol. El **cámbium**, justo por debajo de la corteza, contiene celdas para el nuevo crecimiento. La **albura** contiene unas cuantas celdas vivas huecas, que almacenan nutrientes y sirven como conducto para el agua. Y finalmente, el **duramen**, que sólo contiene celdas muertas, aporta la mayor parte del soporte mecánico del árbol.

El árbol crece cuando en el cámbium se desarrollan nuevas celdas alargadas. Al principio de la estación de crecimiento, las celdas son grandes; posteriormente pueden tener un diámetro menor, paredes más gruesas y una densidad más alta. Esta diferencia entre la madera temprana (o de *primavera*) y la tardía (o de *verano*), es la que permite observar los anillos de crecimiento anual. Además, algunas celdas crecen en dirección radial; estas celdas, llamadas rayos, sirven para almacenamiento y transporte del alimento.

Maderas duras contra maderas blandas Las maderas duras son árboles de hoja caduca como el roble, el olmo, la haya, el abedul, el nogal y el maple. En estos árboles, las celdas alargadas son relativamente cortas, con un diámetro de menos de 0.1 mm y una longitud de menos de 1 mm. Dentro de la madera existen poros longitudinales, o vasos, que transportan agua a través del árbol (figura 17-3).

Las maderas blandas y las perennes como el pino, el abeto, la picea y el cedro tienen estructuras similares. En las maderas blandas, las celdas tienden a ser algo más largas que en las maderas duras. El centro hueco de las celdas es responsable de transportar el agua. En general, la densidad de las maderas blandas tiende a ser inferior a la de las maderas duras debido a un mayor porcentaje de espacios huecos.

17-3 Contenido de humedad y densidad de la madera

El material que forma las celdas individuales de casi todas las maderas tiene esencialmente la misma densidad de aproximadamente 1.45 g/cm^3. Sin embargo, la madera contiene espacios huecos que hacen que la densidad real sea mucho menor.

La densidad de la madera depende principalmente de la especie del árbol (o de la cantidad de huecos característica de dicha especie), y del porcentaje de agua en la madera (que depende

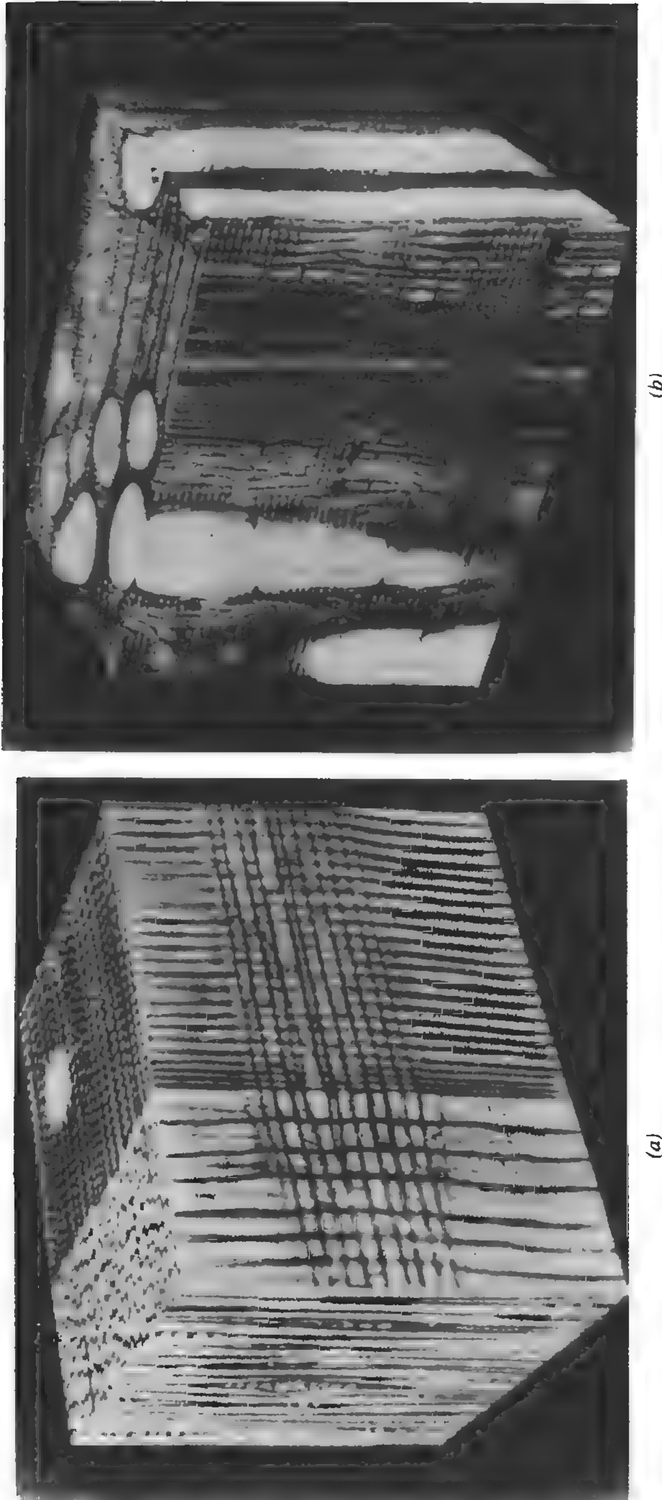


FIGURA 17-3 Estructura celular en (a) madera suave y (b) madera dura. Las maderas blandas contienen celdas más grandes y más largas que las duras. Las maderas duras, sin embargo, contienen vasos de gran diámetro. El agua se transporta por las celdas en las maderas blandas y por los vasos en las duras. (De *J. M. Dinwoodie*, Wood: Nature's Cellular Polymeric Fibre-Composite, *The Institute of Metals, 1989.*)

del grado de secado y de la humedad relativa a la cual se expone durante su uso). La madera completamente seca varía en densidad desde aproximadamente 0.3 hasta 0.8 g/cm^3; las maderas duras tienen densidades más altas que las blandas. Pero la densidad medida es normalmente más alta debido al agua que está incluida en la madera. El porcentaje de agua está dado por:

$$\text{Porcentaje de agua} = \frac{\text{Peso del agua}}{\text{Peso de la madera seca}} \times 100 \qquad (17\text{-}1)$$

Con base en esta definición, es posible encontrar una madera que contenga más de 100 por ciento de agua. El agua está tanto en las celdas huecas o vasos, donde no se retiene con firmeza, como en la estructura celulósica de las paredes de las celdas, donde está unida de manera más fuerte a las fibras de celulosa.

Aun cuando en un árbol vivo hay almacenada mucha agua, una vez cortado, la cantidad de ésta dependerá finalmente de la humedad a la cual esté expuesta durante su uso; una humedad más alta incrementa la cantidad de agua contenida en las paredes de las celdas. Por lo general, con la densidad de la madera se mide y reporta un contenido de agua del 12 por ciento, lo que corresponde a una humedad ambiental del 65 por ciento. La densidad y el módulo de elasticidad, medido cuando los granos son paralelos a la dirección de aplicación del esfuerzo, de varias maderas comunes aparecen en la tabla 17-1, para este contenido de agua típico.

TABLA 17-1 Propiedades de maderas típicas

Madera	Densidad (para 12% de agua) (g/cm^3)	Módulo de elasticidad (psi)
Cedro	0.32	1,100,000
Pino	0.35	1,200,000
Abeto	0.48	2,000,000
Maple	0.48	1,500,000
Abedul	0.62	2,000,000
Roble	0.68	1,800,000

EJEMPLO 17-1

Una madera verde tiene una densidad de 0.86 g/cm^3 y contiene 175 por ciento de agua. Calcule la densidad de la madera totalmente seca.

SOLUCIÓN

Una muestra de 100 cm^3 de la madera debe pesar 86 g. De la ecuación 17-1, se puede calcular el peso de la madera seca como

$$\text{Porcentaje de agua} = \frac{\text{Peso del agua}}{\text{Peso de la madera seca}} \times 100 = 175$$

$$= \frac{\text{Peso verde-Peso seco}}{\text{Peso seco}} \times 100 = 175$$

$$\text{Peso seco de la madera} = \frac{(100)(\text{Peso verde})}{275}$$

$$= \frac{(100)(86)}{275} = 31.3 \text{ g}$$

$$\text{Densidad de la madera seca} = \frac{31.3 \text{ g}}{100 \text{ cm}^3} = 313 \text{ g /cm}^3$$

17-4 Propiedades mecánicas de la madera

La resistencia de la madera depende de su densidad, lo que a su vez depende tanto del contenidc de agua como del tipo de madera. Al secarse, la madera primero se elimina el agua de los vasos y posteriormente de las paredes de las celdas. Mientras se va eliminando el agua de los vasos, generalmente no se observa ningún cambio en la resistencia o rigidez de la madera (figura 17-4). Pero al secarse aún más, hasta tener menos de un 30 por ciento de agua, empieza a haber pérdidas de las fibras de celulosa propiamente dichas. Estas pérdidas permiten que las fibras individuales se acerquen, incrementando la unión entre fibras y la densidad de la madera y, por tanto, aumente la resistencia y rigidez.de la madera.

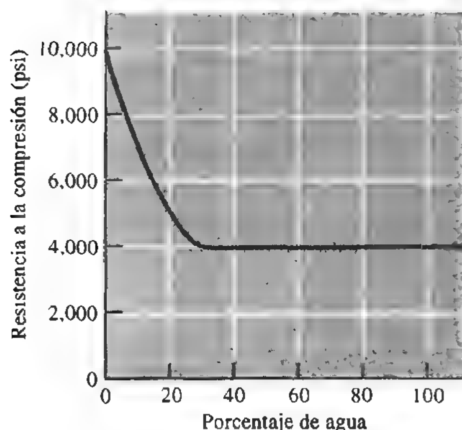


FIGURA 17-4 Efecto del porcentaje de agua sobre la resistencia a la compresión paralela al grano en la madera típica.

El tipo de madera también afecta la densidad. Las maderas blandas son típicamente menos densas, pues contienen menos madera tardía de alta densidad, consecuentemente presentan menores resistencias que las duras. Adémas, las celdas en las maderas blandas son más grandes, más largas y más abiertas que las de las maderas duras, lo que también resulta en una densidad menor.

Las propiedades mecánicas de las maderas son altamente anisotrópicas. Una carga de tensión aplicada en dirección longitudinal (figura 17-5) actúa paralelamente a las microfibrillas y a las cadenas de celulosa en la sección media de la pared secundaria. Estas cadenas en su mayor parte cristalinas son resistentes y pueden soportar una carga relativamente alta.

Sin embargo, en las direcciones radial y tangencial, las débiles uniones entre microfibrillas y fibras de celulosa se rompen a baja carga resultando en propiedades muy bajas a tensión en dichas direcciones. Se observa un comportamiento similar en cargas a compresión y de flexión

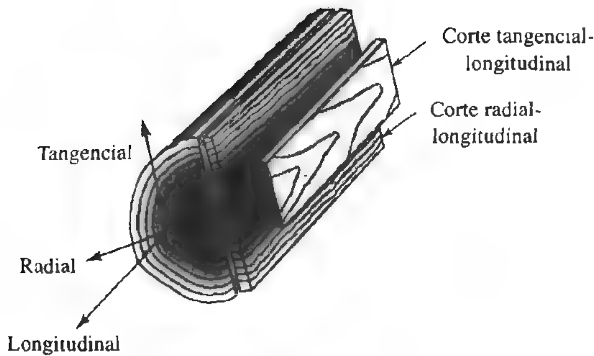


FIGURA 17-5 Diferentes direcciones en un leño. La madera tiene un comportamiento anisotrópico debido a las diferencias en la orientación de las celdas y granos.

A causa de este comportamiento anisotrópico, la mayor parte de la madera se corta en forma tangencial-longitudinal o radial-longitudinal. Estos cortes elevan al máximo el comportamiento longitudinal de la madera.

La madera tiene malas propiedades a la compresión y a la flexión (en estas pruebas se produce una combinación de fuerzas de compresión y de tensión). A compresión, las fibras en las celdas tienden a doblarse, haciendo que la madera se deforme y se rompa a bajos esfuerzos. Desafortunadamente, en la mayor parte de las aplicaciones la madera se somete a compresión o flexión y no se aprovechan totalmente las propiedades ingenieriles de este material. De manera similar, el módulo de elasticidad es altamente unisotrópico (tabla 17-1); el módulo perpendicular al grano es aproximadamente la vigésima parte del que se obtiene cuando el esfuerzo aplicado es paralelo al grano. La tabla 17-2 compara las resistencias a tensión y compresión paralelas y perpendiculares a las celdas en diversas maderas.

La madera limpia tiene una resistencia y módulo específicos buenos comparados con los de otros materiales comunes para construcción (tabla 17-3). La madera también tiene una buena tenacidad, debido principalmente a la ligera desorientación de las fibras de celulosa en la capa media de la pared secundaria. Bajo carga, las fibras se enderezan, permitiendo algo de ductilidad y de absorción de energía.

TABLA 17-2 Comportamiento anisotrópico de varias maderas (a 12% de agua)

	Resistencia a la tensión longitudinal (psi)	Resistencia a la tensión radial (psi)	Resistencia a la compresión longitudinal (psi)	Resistencia a la compresión radial (psi)
Haya	12,500	1,010	7,300	1,010
Olmo	17,500	660	5,520	690
Maple	15,700	1,100	7,830	1,470
Roble	11,300	940	6,200	810
Cedro	6,600	320	6,020	920
Abeto	11,300	390	5,460	610
Pino	10,600	310	4,800	440
Picea	8,600	370	5,610	580

Las propiedades mecánicas de la madera también dependen de sus imperfecciones. La madera limpia libre de imperfecciones, como los nudos, puede tener una resistencia a la tensión longitudinal de 10 a 20,000 psi. La madera para construcción, que por lo general contiene muchas imperfecciones y es de bajo costo, puede tener una resistencia a la tensión por debajo de 5000 psi. Los nudos también desordenan el grano de la madera alrededor del mismo, haciendo que las celdas se alineen perpendicularmente bajo carga a la tensión.

TABLA 17-3 Comparación de la resistencia específica y del módulo específico de la madera con las propiedades de otros materiales comunes de construcción.

Material	Resistencia específica ($\times 10^5$ plg)	Módulo específico ($\times 10^7$ plg)
Madera limpia	7.0	9.5
Aluminio	5.0	10.5
Acero 1020	2.0	10.5
Cobre	1.5	5.5
Concreto	0.6	3.5

De acuerdo con F. F. Wangaard, "Wood: Its Structure and Properties", *J Educ. Models for Mat. Sci. And Engr.*, Vol. 3, No. 3, 1979

17-5 Expansión y contracción de la madera

Igual que los demás materiales, la madera cambia de dimensiones al calentarse o enfriarse. Los cambios dimensionales en dirección longitudinal son muy pequeños en comparación con los de los metales, polímeros y productos cerámicos. Sin embargo, los cambios dimensionales en direcciones radial y tangencial son mayores que los correspondientes a la mayor parte de los demás materiales.

Además de los cambios dimensionales causados por los cambios de temperatura, el contenido de agua dentro de la madera genera cambios significativos en las dimensiones. De nuevo, los cambios de mayor importancia ocurren en las direcciones radial y tangencial, donde el contenido de agua afecta el espaciamiento entre cadenas de celulosa en las microfibrillas. El cambio en dimensiones de la madera, Δx, en las direcciones radiales y tangenciales está dado aproximadamente por

$$\Delta x = x_0 \, [c(M_f - M_i)], \tag{17-2}$$

donde x_0 es la dimensión inicial, M_i es el contenido inicial de agua, M_f es el contenido final de agua y c es un coeficiente que describe el cambio dimensional y que se puede medir ya sea en dirección radial o tangencial. La tabla 17-4 incluye los coeficientes dimensionales para varias maderas. En la dirección longitudinal, no se observan cambios mayores de 0.1 a 0.2%.

Durante el secado inicial de la madera, los grandes cambios de dimensión perpendiculares a las celdas, pueden causar deformación e incluso grietas. Además, al utilizarse la madera, puede cambiar su contenido de agua, dependiendo de la humedad relativa del entorno. Conforme la madera gana o pierde agua durante su uso, continuará encogiéndose o hinchándose. Si una construcción de madera no permite el movimiento por los cambios en el contenido de

TABLA 17-4 Coeficiente dimensional c (plg/plg·% H_2O) para varias maderas

Madera	Radial	Tangencial
Haya	0.00190	0.00431
Olmo	0.00144	0.00338
Maple	0.00165	0.00353
Roble	0.00183	0.00462
Cedro	0.00111	0.00234
Abeto	0.00155	0.00278
Pino	0.00141	0.00259
Picea	0.00148	0.00263

humedad, pueden aparecer torceduras o grietas, situación particularmente severa en grandes extensiones de madera, como por ejemplo el suelo de una habitación grande. Una expansión excesiva puede causar grandes pandeos en el piso; un encogimiento exagerado puede causar grandes espacios entre los tablones del piso.

17-6 Madera contrachapada o *triplay*

El comportamiento anisotrópico de la madera puede reducirse y se pueden fabricar productos de madera más grandes produciendo madera contrachapada. A partir de los troncos, normalmente de maderas blandas, se cortan hojas delgadas. Estas hojas se unen de tal forma que los **granos** entre hojas adyacentes hacen un ángulo de 90° entre sí. Generalmente se pega un número impar de hojas. Es importante asegurarse de que estos ángulos resulten lo más preciso posible para garantizar que la madera contrachapada no se torcerá o se doblará cuando el contenido de humedad en el material cambie. Por lo general, las hojas se pegan con una resina fenólica termoestable que se introduce entre ellas, a continuación son sometidas a presión y temperatura elevada para hacer que la resina se polimerice.

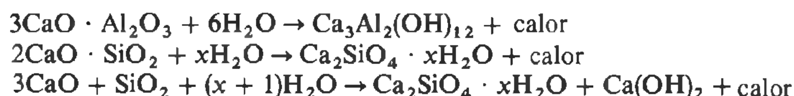
También se producen productos de madera similares conocidos como materiales compuestos "laminares". Las hojas de las caras (visibles) pueden ser de una madera dura más costosa, y las hojas centrales de otra blanda y más económica. Partículas de madera, aserrín, pueden compactarse y pegarse para formar hojas y posteriormente laminarlas entre dos hojas de madera, produciendo tableros de aglomerado. Las capas de madera pueden servir como caras en las estructuras en forma de panal.

17-7 Concreto

El concreto, otro material común para la construcción, es un compuesto particulado en el cual tanto las partículas como la matriz son materiales cerámicos. En el concreto, la arena y un agregado grueso se unen en una matriz de cemento Portland. Una reacción de cementación entre el agua y los minerales del cemento, genera una matriz resistente que fija los agregados en su sitio, proporcionando al concreto una buena resistencia a la compresión.

Cementos El cemento, que es de tamaño muy fino, es un aglutinante que está compuesto por diferentes proporciones de minerales, tales como $3CaO \cdot Al_2O_3$, $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$,

$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, entre otros. Al agregar agua al cemento, ocurre una reacción de hidratación, produciendo un gel sólido que une a las partículas de agregados. Las reacciones posibles incluyen



$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow Ca_3Al_2(OH)_{12} + \text{calor}$$
$$2CaO \cdot SiO_2 + xH_2O \rightarrow Ca_2SiO_4 \cdot xH_2O + \text{calor}$$
$$3CaO + SiO_2 + (x + 1)H_2O \rightarrow Ca_2SiO_4 \cdot xH_2O + Ca(OH)_2 + \text{calor}$$

Después de la hidratación, el cemento une las partículas agregadas. En consecuencia, debe añadirse suficiente cemento para recubrir todas las partículas del agregado. El cemento típicamente abarca alrededor del 15 por ciento del volumen de los sólidos dentro del concreto.

La composición del cemento influye en la tasa de curado y las propiedades finales del concreto. Por ejemplo, $3CaO \cdot Al_2O_3$ y el $3CaO \cdot SiO_2$ producen un curado rápido, pero bajas resistencias. El $2CaO \cdot Al_2O_3$ reacciona más lentamente durante la hidratación, pero finalmente produce resistencias más elevadas (figura 17-6). Normalmente se espera que el concreto se cure casi totalmente en 28 días (figura 17-7) aunque algo de curado adicional puede seguir ocurriendo durante años.

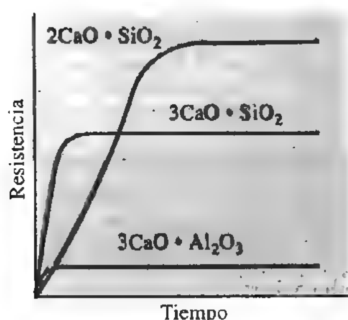


FIGURA 17-6 Tasa de hidratación de los minerales en el cemento Portland.

Actualmente se utilizan varios tipos generales de cementos (tabla 17-5). En estructuras grandes como cortinas de presas, el curado debe ser lento, a fin de evitar un excesivo calentamiento causado por la acción de hidratación. Típicamente estos cementos contienen porcentajes bajos de $3CaO \cdot SiO_2$, como en los de tipo II y IV. Algunas obras, sin embargo, requieren que los cajones de formado o cimbras del concreto sean retirados y vueltos a utilizar lo más pronto posible; para estos fines los cementos pueden contener grandes cantidades de $3CaO \cdot SiO_2$, como en el tipo III.

La composición del cemento también afecta la resistencia del concreto al medio ambiente. Por ejemplo, los sulfatos del suelo pueden atacar al concreto utilizando proporciones más altas de $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ y de $2CaO \cdot SiO_2$ se logra producir concretos más resistentes a los sulfatos, como los del tipo V.

Arena Las arenas son minerales finos, típicamente del orden de 0.001 cm de diámetro. Generalmente contienen algo de agua absorbida, lo que deberá tomarse en consideración al preparar la mezcla de concreto. La arena ayuda a llenar los huecos entre los agregados que son más gruesos, lo que consigue un alto factor de compactación, reduciendo la porosidad abierta o (interconectada) del concreto terminado; así, se reducen los problemas relacionados con la desintegración del concreto causada por la repetida congelación y descongelación durante el servicio.

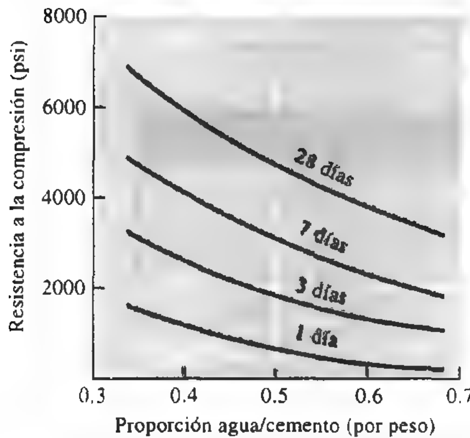


FIGURA 17-7 La resistencia a la compresión de concreto aumenta con el tiempo. Después de 28 días, el concreto se acerca a su máxima resistencia.

TABLA 17-5 Tipos de cemento

	Composición aproximada				
	3C·S	2C·S	3C·A	4C·A·F	Características
Tipo I	55	20	12	9	Uso general
Tipo II	45	30	7	12	Baja tasa de generación de calor; resistencia moderada a los sulfatos
Tipo III	65	10	12	8	Curado rápido
Tipo IV	25	50	5	13	Muy baja tasa de generación de calor
Tipo V	40	35	3	14	Buena resistencia a los sulfatos

Agregados Los agregados gruesos están compuestos de grava y roca. Los agregados deben estar limpios, ser resistentes y durables. Las partículas, que tienen forma angular en vez de redonda, añaden resistencia debido al entrelazamiento mecánico entre ellas; sin embargo, esta característica también ofrece más superficie en la cual se pueden formar huecos o grietas. Normalmente es preferible un agregado de tamaño grande; de esta manera se minimiza el área superficial en la cual se puedan formar grietas o huecos. Naturalmente, el tamaño del agregado debe corresponder al tamaño de la estructura que se piensa producir; las partículas de agregados no pueden ser mayores al 20 por ciento del espesor de la estructura.

En algunos casos, pueden utilizarse agregados especiales. Se pueden preparar concretos ligeros que son mejores aislantes térmicos utilizando escorias minerales que se producen durante la manufactura del acero. Se pueden producir concretos particularmente pesados utilizando minerales densos o incluso granalla de metal; estos compuestos pesados se pueden utilizar para la construcción de reactores nucleares, a fin de que absorban mejor la radiación. Las densidades de varios agregados se incluyen en la tabla 17-6.

TABLA 17-6 Características de los materiales para elaborar concreto

Material	Densidad real	
Cemento	190 lb/ft^3	donde 1 saco = 94 libras
Arena	160 lb/ft^3	
Agregados	170 lb/ft^3	Normal
	80 lb/ft^3	Escoria ligera
	30 lb/ft^3	Vermiculita ligera
	280 lb/ft^3	Fe_3O_4 pesado
	390 lb/ft^3	Ferrofósforo pesado
Agua	62.4 lb/ft^3	con 7.48 gal/pie^3

17-8 Propiedades del concreto

Muchos factores tienen influencia sobre las propiedades del concreto. Algunos de los de mayor importancia son la proporción de agua a cemento, la cantidad de aire que contenga y el tipo de agregado.

Proporción agua-cemento La proporción de agua a cemento afecta el comportamiento del concreto en varias formas:

1. Se debe agregar al cemento un mínimo de agua para asegurarse de que sufra completamente la reacción de hidratación. Por tanto, muy poca agua provoca baja resistencia. Sin embargo, normalmente otros factores, como la facilidad para trabajar el concreto, ponen un límite a la proporcion agua-cemento.

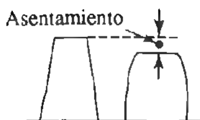


FIGURA 17-8 Prueba de asentamiento, en la cual se mide la deformación de una pieza de concreto bajo su propio peso; es la utilizada para describir la trabajabilidad de una mezcla de concreto.

2. Una mayor proporción de agua-cemento mejora la **trabajabilidad** del concreto, esto es, la facilidad con que la mezcla puede llenar todos los espacios dentro de una forma. Las bolsas de aire o la porosidad interconectada causadas por una trabajabilidad pobre reducen la resistencia y la durabilidad de la estructura de concreto. La trabajabilidad se puede medir con la *prueba de asentamiento*. Por ejemplo, se produce una pieza húmeda de concreto de 12 plg de altura permitiendo que se sostenga por su propio peso (figura 17-8). Después de un periodo, la pieza se habrá deformado. La reducción en su altura es el **asentamiento.** Por lo general, para una buena trabajabilidad se requiere una proporción agua-cemento mínima de aproximadamente 0.4 (por peso). Un asentamiento más grande, causado por una relación agua-cemento más elevada, indica mayor trabajabilidad. Son típicos los asentamientos de una a seis plg; se requieren altos asentamientos para el vaciado de formas angostas o complejas, en tanto que asentamientos reducidos pueden resultar satisfactorios en grandes estructuras como las cortinas de las presas.

3. Si se incrementa la proporción de agua a cemento más allá del mínimo requerido para la trabajabilidad, se reduce la resistencia a la compresión del concreto. Esta resistencia por lo general se mide determinando el esfuerzo requerido para romper un cilindro de concreto de seis plg de diámetro y de 12 plg de altura. La figura 17-9 muestra el efecto de la proporción agua-cemento sobre la resistencia del concreto.

4. Altas proporciones de agua a cemento incrementan la contracción del concreto durante su curado, creando riesgo de agrietamiento.

Debido a los diferentes efectos de la proporción de agua a cemento, puede resultar necesario llegar a un término medio entre resistencia, trabajabilidad y contracción. Típicamente se

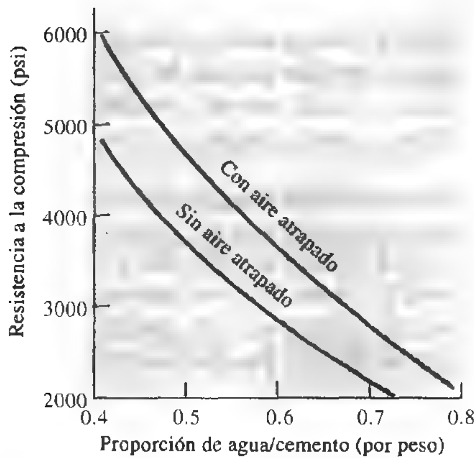


FIGURA 17-9 Efecto de la proporción de agua a cemento y del aire atrapado en la resistencia a la compresión del concreto a los 28 días.

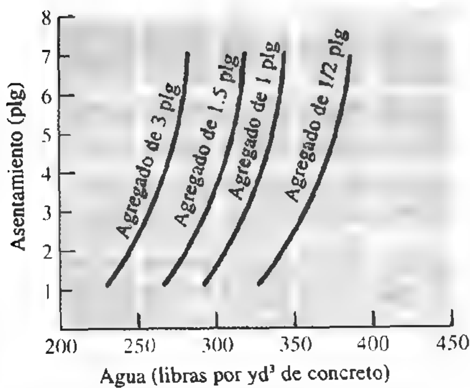


FIGURA 17-10 La cantidad de agua por yarda cúbica de concreto requerida para dar la trabajabilidad deseada, depende del tamaño del agregado grueso.

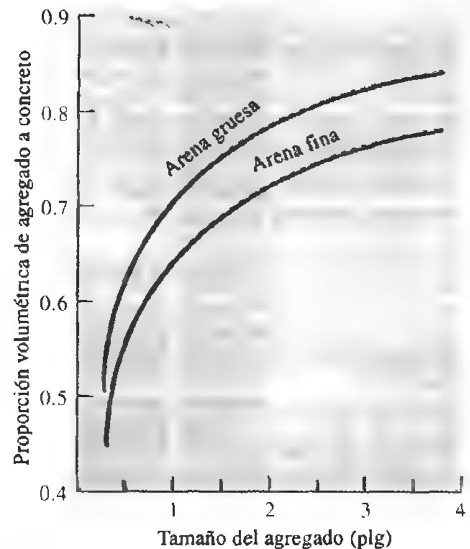


FIGURA 17-11 La proporción volumétrica de agregado a concreto depende del tamaño de la arena y de los agregados. Note que la proporción volumétrica utiliza la densidad en volumen del agregado, es decir aproximadamente 60% de la densidad real.

utiliza una relación por peso de 0.45 a 0.55. A fin de obtener una buena trabajabilidad, se pueden agregar plastificantes orgánicos a la mezcla, con escaso efecto sobre la resistencia.

Concreto con aire arrastrado Casi siempre, en el concreto se arrastra una pequeña cantidad de aire durante el vaciado. En el caso de agregados gruesos, como roca de 1.5 plg, el uno por ciento del volumen del concreto puede ser aire. Con agregados más finos, como grava de 0.5 plg, puede quedar en la estructura un 2.5 por ciento de aire.

A veces se arrastra intencionalmente aire al concreto, pudiendo representar hasta el 8 por ciento para grava fina. El aire arrastrado mejora la trabajabilidad y ayuda a minimizar los problemas de contracción y el agrietamiento en situaciones de congelación y descongelación. Sin embargo, el concreto con aire atrapado tiene menor resistencia (figura 17-9).

Tipo y cantidad de agregados El tamaño del agregado afecta la mezcla de concreto. La figura 17-10 muestra la cantidad de agua por yarda cúbica de concreto requerida para producir el asentamiento deseado o trabajabilidad; para agregados más pequeños se requiere más agua. La figura 17-11 muestra la cantidad de agregados que deben estar presentes en la mezcla de concreto. La relación volumétrica del agregado en el concreto se basa en la densidad volumétrica del agregado, que es aproximadamente del 60 por ciento de la densidad real que aparece en la tabla 17-6.

EJEMPLO 17-2

Determine las cantidades de agua, cemento, arena y agregados para cinco yardas cúbicas de concreto, suponiendo que se desea una proporción de agua a cemento de 0.4 (por peso) y que la proporción de cemento, arena y agregados es de 1:2.5:4 (por peso). Se utilizará un agregado "normal", conteniendo 1% de agua, y la arena contiene 4% de agua. Suponga que no se arrastra aire en el concreto.

SOLUCIÓN

Un método mediante el cual se puede calcular la mezcla de concreto es determinando primero el volumen de cada constituyente con base en un saco de 94 libras de cemento. Es necesario recordar que después de vaciar el concreto, no habrá huecos entre los diversos componentes; por tanto, en los cálculos se debe considerar la densidad real, y no la densidad volumétrica de los constituyentes.

Para cada saco de cemento el volumen de materiales requeridos es

$$\text{Cemento} = \frac{94 \text{ lb/saco}}{190 \text{ lb/pie}^3}\ 0.495 \text{ pie}^3$$

$$\text{Arena} = \frac{2.5 \times 94 \text{ lb cemento}}{160 \text{ lb/pie}^3} = 1.469 \text{ pie}^3$$

$$\text{Grava} = \frac{4 \times 94 \text{ lb cemento}}{170 \text{ lb/pie}^3} = 2.212 \text{ pie}^3$$

$$\text{Agua} = \frac{0.4 \times 94 \text{ lb cemento}}{62.4 \text{ lb/pie}^3} = 0.603 \text{ pie}^3$$

El volumen total de concreto = 4.779 pies^3/saco de cemento

Por tanto, en 5 yardas cúbicas (o 135 pies^3), se necesitan

$$\text{Cemento} = \frac{135 \text{ pie}^3}{4{,}779 \text{ pie}^3\text{/saco}} = 28 \text{ sacos}$$

$$\text{Arena} = (28 \text{ sacos})(94 \text{ lb/saco})(2.5 \text{ arena/cemento}) = 6580 \text{ lb}$$

$$\text{Grava} = (28 \text{ sacos})(94 \text{ lb/saco})(4 \text{ grava/cemento}) = 10{,}528 \text{ lb}$$

$$\text{Agua} = (28 \text{ sacos})(94 \text{ libras/saco})(0.4 \text{ agua/cemento}) = 1054 \text{ lb}$$

Pero la arena contiene cuatro por ciento de agua y la grava contiene uno por ciento de agua. Para obtener el peso de la arena y la grava húmedas, se debe ajustar el contenido de agua de cada una de ellas:

Arena = (6580 lb seca)(1.04) = 6843 lb y agua = 263 lb

Grava = (10,528 lb seca)(1.01) = 10,633 lb y agua = 105 lb

Por tanto, realmente se necesita agregar sólo:

$$\text{Agua} = 1054 \text{ lb} - 263 \text{ lb} - 105 \text{ lb} = 686 \text{ lb}$$

$$= \frac{(686 \text{ lb})(7.48 \text{ gal/pie}^3)}{62.4 \text{ lb/pie}^3} = 82 \text{ gal}$$

En consecuencia, se recomienda que se combinen 28 sacos de cemento, 6843 lb de arena y 10,633 lb de grava con 82 galones de agua.

EJEMPLO 17-3 Diseño de una mezcla de concreto para un muro de retención

Diseñe una mezcla de concreto que alcance una resistencia a la compresión a los 28 días de 4000 psi; se pretende utilizar el concreto para producir un muro de retención de 5 plg de espesor y de 6 pies de alto. Se espera tener aproximadamente un 2% de aire atrapado en el concreto, a pesar de que no se hizo intencionalmente. El agregado contiene 1% de agua y sólo se dispone de arena gruesa con un 5% de agua.

SOLUCIÓN

Es necesaria cierta trabajabilidad del concreto para garantizar que la cimbra se llenará apropiadamente.

Un asentamiento de 3 plg pudiera ser apropiado para esta aplicación.

El espesor de la pared es de 5 plg. Para minimizar los costos,se puede usar un agregado grande: partículas de 1 plg de diámetro (aproximadamente 1/5 parte del espesor de la pared).

A fin de obtener la trabajabilidad del concreto deseada utilizando agregados de 1 plg, se debe utilizar aproximadamente 320 libras de agua por yarda cúbica (figura 17-10).

Para obtener una resistencia a la compresión de 4000 psi después de 28 días (suponiendo que no hay aire arrastrado intencionalmente) es necesaria una proporción en peso de agua a cemento de 0.57 (figura 17-9).

En consecuencia, el peso del cemento requerido por yarda cúbica del concreto es (320 lb de agua/0.57 agua-cemento) = 561 lb de cemento.

Dado que los agregados tienen un tamaño de 1 plg y solamente hay arena gruesa disponible la proporción volumétrica del agregado al concreto es de 0.7 (figura 17-11). Por tanto, la cantidad de agregado requerida por yarda cúbica de concreto es de 0.7 yd^3; sin embargo, esta cantidad depende de la densidad volumétrica del agregado. Dado que la densidad volumétrica es de aproximadamente el 60% de la densidad real, el volumen real ocupado por los agregados en el concreto es de 0.7 $yd^3 \times 0.6 = 0.42$ yd^3.

Se puede determinar el volumen de cada constituyente por yarda cúbica de concreto, a fin de calcular la cantidad de arena requerida, esto es

$$\text{Agua} = 320 \text{ lb}/62.4 \text{ lb/pie}^3 = 5.13 \text{ pie}^3$$

$$\text{Cemento} = 561 \text{ lb}/190 \text{ lb/pie}^3 = 2.95 \text{ pie}^3$$

$$\text{Agregados} = 0.42 \text{ yd}^3 \times 27 \text{ pies}^3/\text{yd}^3 = 11.34 \text{ pie}^3$$

$$\text{Aire} = 0.02 \times 27 \text{ pie}^3 = 0.54 \text{ pie}^3$$

$$\text{Arena} = 27 - 5.13 - 2.95 - 11.34 - 0.54 = 7.04 \text{ pie}^3$$

O convirtiéndolo a otras unidades y suponiendo que la arena y el agregado están secos

$$\text{Agua} = 5.13 \text{ pie}^3 \times 7.48 \text{ galones/pie}^3 = 38.4 \text{ galones}$$

$$\text{Cemento} = 561 \text{ lb}/94 \text{ lb/saco} = 6 \text{ sacos}$$

$$\text{Agregados} = 11.34 \text{ pie}^3 \times 170 \text{ lb/pie}^3 = 1928 \text{ lb}$$

$$\text{Arena} = 7.04 \text{ pie}^3 \times 160 \text{ lb/pie}^3 = 1126 \text{ lb}$$

Sin embargo, el agregado y la arena están húmedos. Por lo que las cantidades reales de agregados y arena necesarios son:

$$\text{Agregados} = 1928 \times 1.01 = 1948 \text{ lb (20 libras de agua)}$$

$$\text{Arena} = 1126 \times 1.05 = 1182 \text{ lb (56 lb de agua)}$$

La cantidad real de agua necesaria será

$$\text{Agua} = 38.4 \text{ gal} - \frac{(20 + 56 \text{ lb})(7.48 \text{ gal/pie}^3)}{62.4 \text{ lb/pie}^3} = 29.3 \text{ gal}$$

Así, por cada yarda cúbica de concreto, se combinarán 6 sacos de cemento, 1948 lb de agregados, 1182 lb de arena y 29.3 galones de agua. Con esto se obtendrá un asentamiento de 3 plg (la trabajabilidad deseada) y una resistencia a la compresión de 4000 psi después de 28 días.

17-9 Concreto reforzado y preesforzado

El concreto, como los otros materiales basados en cerámicos, desarrolla buena resistencia a la compresión. Sin embargo, a causa de la porosidad o de las interfases presentes en la estructura frágil tiene muy malas propiedades a tensión. Existen varios métodos para mejorar la capacidad del concreto de soportar carga a tensión.

Concreto reforzado Frecuentemente se introducen varillas de acero, alambres o mallas en el concreto para mejorar la resistencia a las fuerzas de tensión y de flexión. Los esfuerzos de tensión son transferidos por el concreto al acero, el cual tiene buenas propiedades para estas condiciones. Las fibras poliméricas, con menos probabilidades de corroerse, en comparación con el acero también pueden ser utilizadas como refuerzo.

Concreto preesforzado En vez de simplemente colocar el acero en forma de varillas para refuerzo en un cajón de colado, este metal puede ser inicialmente estirado entre un ancla y un gato, quedando a tensión durante el vaciado y el curado del concreto. Una vez curado el concreto, se libera la tensión en el acero. La estructura metálica trata de relajarse de su condición de estirado, pero la restricción causada por el concreto que lo rodea, provoca esfuerzos de compresión en todo el concreto. Ahora se pueden aplicar esfuerzos de tensión y de flexión superiores debido a que los esfuerzos residuales de compresión introducidos en el acero preesforzado aumentan la resistencia mecánica del material. A fin de permitir que la tensión externa ser retire lo más pronto posible, para estas aplicaciones frecuentemente se utilizan cementos de curado rápido, del tipo III.

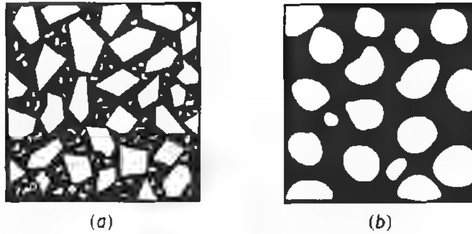


FIGURA 17-12 Estructura ideal del asfalto (a), en comparación con una estructura no deseable (b) en la cual los granos redondeados, el tamaño de los granos muy uniforme, y el exceso de aglutinante, todo esto repercute en una baja resistencia del material final.

Concreto postesforzado Un método alterno de someter al concreto a esfuerzos de compresión es colocando tubos huecos en el concreto antes de su vaciado. Una vez curado, se pasan las varillas de acero por los tubos y se someten a esfuerzos de tensión, por lo que actúan contra el concreto. Al colocar las varillas a tensión, en el concreto se generan esfuerzos de compresión. Una vez tensadas las varillas, éstas se fijan de manera permanente en su estado estirado.

17-10 Asfalto

El asfalto es un compuesto de agregados y de **bitumen** (o alquitrán), un polímero termoplástico que en su mayor parte es obtenido a partir del petróleo. El asfalto es un material importante para la pavimentación de calles. Las propiedades del asfalto se determinan por las características del agregado y el aglutinante, por sus cantidades relativas y por sus aditivos.

El agregado, como en el caso del concreto, deberá estar limpio, ser anguloso y deberá tener una diversidad de tamaños de grano para proporcionar un gran factor de empaquetamiento y un buen entrelazamiento mecánico entre los granos (figura 17-12). El aglutinante formado por cadenas termoplásticas, une a las partículas de agregado. El aglutinante tiene un rango de temperatura útil relativamente corto, es frágil a temperaturas bajo cero y se empieza a fundir a temperaturas relativamente bajas. Se pueden utilizar aditivos como gasolina o queroseno para modificar el aglutinante, lo que le permite licuarse con mayor facilidad durante el mezclado y haciendo que el asfalto se cure con mayor rapidez una vez aplicado.

La proporción de aglutinante a agregado es importante. Deberá añadirse justo el suficiente aglutinante para que las partículas de agregado se toquen y logrando que se minimicen los huecos. Un exceso de aglutinante originará la deformación viscosa del asfalto bajo carga. En un asfalto típico está presente aproximadamente del 5 al 10 por ciento de bitumen. También se requiere una cierta cantidad de huecos —por lo general del 2 al 5 por ciento—. Cuando el asfalto es comprimido, el aglutinante puede pasar a los huecos, en vez de fluir hacia la superficie del asfalto y perderse. Sin embargo, demasiados huecos permitirán que entre el agua en la estructura; esto incrementará la velocidad de deterioro del asfalto y también puede fragilizar el aglutinante.

El agregado para el asfalto, es típicamente arena y grava fina. Sin embargo, existe el interés en utilizar como agregado productos reciclados de vidrio. El **glasfalto** proporciona una aplicación útil para el vidrio triturado.

RESUMEN Los materiales de construcción son materiales compuestos que se encuentran en la naturaleza o se producen a partir de materiales naturales.

- La madera es un material compuesto natural y se considera como un polímero reforzado con fibras. Las fibras de celulosa constituyen celdas alineadas, que proporcionan un refuerzo excelente en las direcciones longitudinales de la madera, pero que ofrecen baja resistencia y rigidez en direcciones perpendiculares a las celdas y fibras. Por tanto, las propiedades de la madera son

altamente anisotrópicas y dependen de la especie del árbol y de la cantidad de agua presente en la madera.

- El concreto es un compuesto particulado, en el que las partículas cerámicas como arena y grava se utilizan como relleno en una matriz de cemento cerámico. La proporción de agua a cemento es un factor particularmente importante, que gobierna el comportamiento del concreto. Este comportamiento puede ser modificado al arrastrar aire dentro de la mezcla o bien variando la composición del cemento y de los materiales agregados.
- El asfalto también es un compuesto particulado que utiliza el mismo tipo de agregados que el concreto, pero con un aglutinante orgánico polimérico.

GLOSARIO

Albura Celdas huecas vivas en la madera, que almacenan nutrientes y conducen el agua.

Asentamiento Reducción en la altura de una pieza estándar de concreto, cuando éste se asienta bajo su propio peso antes del fraguado.

Bitumen Aglutinante orgánico para el asfalto compuesto por polímeros de bajo punto de fusión y de aceites.

Cámbium Capa de celdas en crecimiento en la madera.

Celulosa Fibra polimérica natural con un alto grado de polimerización que es el principal constituyente de la madera.

Duramen Parte central de un árbol formada por celdas muertas, que le proporcionan soporte mecánico.

Extractivos Impurezas en la madera.

Glasfalto Asfalto en el cual el agregado incluye vidrio reciclado.

Hemicelulosa Fibra polimérica natural con un bajo grado de polimerización y que es un constituyente importante de la madera.

Hojas Capas individuales de chapa de madera a partir de la cual se elabora la madera contrachapada o triplay.

Lignina Aglutinante polimérico en la madera que une a las fibras de celulosa en las celdas de la madera.

Microfibrilla Paquetes de cadenas de celulosa y otros polímeros, que sirven como refuerzo fibroso en la madera.

Trabajabilidad Facilidad con la cual la mezcla de concreto llena todo el espacio en una forma.

PROBLEMAS

17-1 Una muestra de madera de 3 × 4 × 12 plg tiene una densidad en seco de 0.35 g/cm^3.

(a) Calcule el número de galones de agua que deben ser absorbidos por la muestra, para contener 120% de agua.

(b) Calcule la densidad una vez que la madera haya absorbido esta cantidad de agua.

17-2 La densidad de una muestra de roble es 0.90 g/cm^3. Calcule

(a) la densidad del roble totalmente seco y

(b) el porcentaje de agua en la muestra original.

17-3 Se utilizan tablones de maple de 1 plg de espesor, 6 plg de ancho y 16 pies de largo, como piso en un salón de 60 × 60 pies. Los tablones fueron cortados de troncos con un corte tangencial-longitudinal. Cuando se coloca el piso los tablones tienen un contenido de humedad del 12%. Después de algunos días particularmente húmedos, su contenido de humedad aumenta hasta el 45%. Determine el cambio de dimensiones del piso en dirección paralela y perpendicular a los tablones. ¿Qué le ocurrirá a este piso? ¿Cómo se puede corregir este problema?

17-4 Se construye una pared de 30 pies de largo utilizando cortes radiales-longitudinales de pino de 5 plg de ancho y colocando los tablones verticalmente. Al construirse el

muro la madera tenía un contenido de agua del 55%; sin embargo, el nivel de humedad en la habitación se mantiene para conservar un 45% de agua en la madera. Determine los cambios de dimensiones en los tablones y estime el tamaño de las ranuras que se producirán como consecuencia de dichos cambios.

17-5 Se solicitó la preparación de 100 yd^3 de concreto normal, utilizando una proporción volumétrica cemento-arena-agregado grueso de 1:2:4. La proporción agua-cemento (por peso) debe ser 0.5. La arena contiene 6% por peso de agua y el agregado grueso contiene 3% por peso de agua. No se espera aire atrapado en la mezcla.
(a) Determine el número de sacos de cemento, las toneladas de arena y de agregados requeridos, así como la cantidad de agua necesaria.
(b) Calcule el peso total del concreto por yd^3.
(c) ¿Cuál es la proporción en peso de cemento-arena-agregados gruesos?

17-6 Se planean preparar 10 yd^3 de concreto utilizando una proporción en peso de 1:2.5:4.5 de cemento-arena-agregados gruesos. La proporción agua-cemento (por peso) es de 0.45. La arena contiene 3% por peso de agua, el agregado grueso 2% por peso de agua y se espera 5% de aire atrapado en la mezcla. Determine el número de sacos de cemento, las toneladas de arena y de agregados gruesos requeridos, así como los galones de agua necesarios.

Problemas de diseño

17-7 Una estructura de madera está operando en un ambiente que tiene un 65% de humedad estable y controlado. Diseñe una columna de madera que soporte una carga a la compresión de 20,000 libras. Con la carga aplicada, la distancia de la parte superior a la inferior de la columna deberá ser de 96 ± 0.25 plg.

17-8 Diseñe un piso de madera que será de 50 × 50 pies y que se utilizará en un ambiente en el cual los cambios de humedad causarán una fluctuación de más o menos 5% de agua en la madera. Se desea minimizar cualquier pandeo o formación de aberturas en el piso.

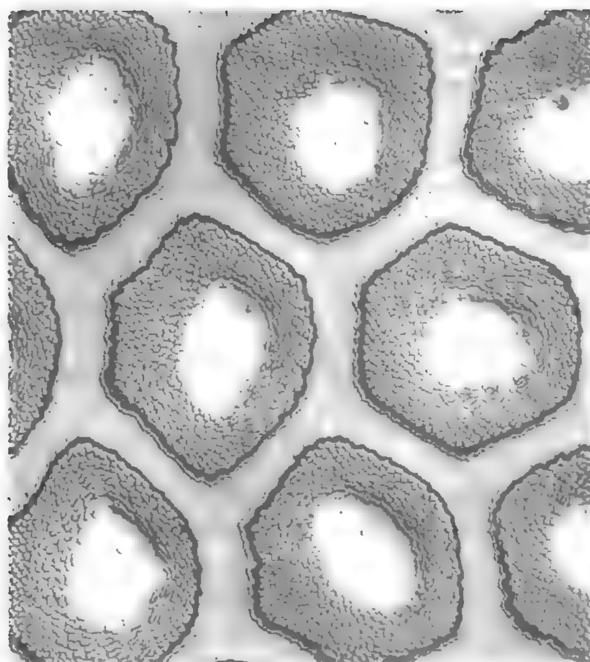
17-9 Se desea producir un concreto para la construcción de una estructura grande que soporte un ambiente de sulfato. Para estas situaciones, la proporción máxima de agua a cemento deberá ser 0.45 (por peso). La resistencia a la compresión del concreto después de 28 días deberá ser como mínimo de 4000 psi. Se tiene un agregado grueso que contiene 2% de agua, con partes de diversos tamaños y la arena fina o gruesa contiene 4% de agua. Diseñe un concreto que sea adecuado para esta aplicación.

17-10 Se desea producir una escultura de concreto. En algunos sitios la escultura tendrá un espesor de 3 plg y deberá ser ligera, pero deberá tener una resistencia a la compresión de por lo menos 2000 psi a los 28 días. El agregado disponible contiene 1% de agua y la arena contiene un 5% de agua. Diseñe un concreto que sea adecuado para esta aplicación.

17-11 El aglutinante utilizado en la producción del asfalto tiene una densidad de aproximadamente 1.3 g/cm^3. Diseñe un asfalto, incluyendo el peso y los volúmenes de cada constituyente, que pueda ser adecuado para utilizarse como pavimento. Suponga que las arenas y los agregados son los mismos que los que se usan en el concreto normal.

El comportamiento físico de los materiales se caracteriza por una diversidad de propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y térmicas. La mayor parte de estas propiedades quedan determinadas por la estructura atómica, el arreglo atómico y la estructura cristalina del material. En el capítulo 18, se verá que la estructura atómica y, en particular, el espacio o banda de energía entre electrones en las bandas de valencia y de conducción, ayudan a clasificar los materiales en conductores, semiconductores y aislantes. La estructura atómica es responsable del comportamiento ferromagnético, que se analizará en el capítulo 19 y explica muchas propiedades ópticas (capítulo 20) y térmicas (capítulo 21).

Las propiedades físicas pueden ser modificadas en grado significativo cambiando el orden de corto y de largo alcance de los átomos, así como mediante la introducción y control de imperfecciones en la estructura y el arreglo atómico. Los mecanismos de endurecimiento y las técnicas de procesamiento de metales, por ejemplo, tienen un efecto importante en la conductividad eléctrica de estos materiales. Al introducir defectos reticulares o controlando el tamaño de grano, se obtienen mejores imanes. En esta sección, de nuevo se demostrará la importancia de la relación estructura-propiedad y proceso.



La estructura de un alambre superconductor Nb_3Sn para aplicaciones de campos magnéticos altos incluye muchas fibras complejas. En esta microfotografía tomada a una amplificación de 1000×, las fibras están incrustadas en una matriz continua de cobre. El núcleo blanco de cada fibra es estaño y la capa "empedrada" alrededor del núcleo de estaño contiene más de 100 filamentos minúsculos de niobio. El anillo oscuro alrededor de cada fibra es vanadio y el claro alrededor del vanadio es niobio. Estos dos anillos impiden la difusión del cobre hacia la fibra. Durante el tratamiento térmico posterior, los filamentos de niobio reaccionan con el estaño, convirtiendo los filamentos de niobio en filamentos de Nb_3Sn (*De* Metals Handbook, *American Society for Metals, Vol. 2, 10a Ed., ASM International, 1990.*)

PARTE IV

Propiedades físicas de los materiales ingenieriles

CAPÍTULO 18
Comportamiento eléctrico de los materiales

CAPÍTULO 19
Comportamiento magnético de los materiales

CAPÍTULO 20
Comportamiento óptico de los materiales

CAPÍTULO 21
Propiedades térmicas de los materiales

CAPÍTULO 18

Comportamiento eléctrico de los materiales

18-1 Introducción

En muchas aplicaciones, el comportamiento eléctrico del material es más crítico que su comportamiento mecánico. El alambre metálico utilizado para transmitir corriente a larga distancia debe tener una alta conductividad eléctrica, a fin de que se pierda poca energía por el calentamiento. Los aisladores cerámicos y poliméricos deben poseer propiedades dieléctricas que impidan la ruptura o descomposición del material y los arcos eléctricos entre conductores. Los dispositivos semiconductores utilizados para convertir energía solar en energía eléctrica deben ser lo más eficientes posible para que las celdas solares sean una práctica fuente alternativa de energía.

Para seleccionar y utilizar los materiales para aplicaciones eléctricas y electrónicas, es necesario comprender cómo se controlan propiedades como la conductividad eléctrica. También es importante tomar en cuenta que el comportamiento eléctrico queda influido por la estructura del material, por el proceso por el cual es tratado, y por el entorno o medio ambiente al que el material queda expuesto.

18-2 La ley de Ohm y la conductividad eléctrica

Muchas personas estan familiarizadas con la forma común de la ley de Ohm,

$$V = IR, \tag{18-1}$$

donde V es el voltaje (volt, V), I es la corriente (amp, A) y R la resistencia (ohms Ω) al flujo de la corriente. La resistencia R es una característica del tamaño, la forma y las propiedades de los materiales del circuito,

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A}, \tag{18-2}$$

donde l es la longitud (cm) del conductor, A es el área de la sección recta (cm^2) del conductor, ρ es la resistividad eléctrica (ohms · cm, $\Omega \cdot$ cm), y σ, que es la recíproca de ρ, la conductividad

eléctrica ($ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$). Esta ecuación puede utilizarse para diseñar resistencias, puesto que es posible modificar la longitud o la sección transversal del dispositivo.

En componentes diseñados para conducir energía eléctrica, es importante minimizar las pérdidas de energía, no sólo por conservarla, sino también para minimizar el calentamiento. La energía eléctrica o potencia eléctrica (P, en watts) que se pierde al fluir una corriente a través de una resistencia, está dada por:

$$P = VI = I^2R \tag{18-3}$$

Una resistencia R elevada da como resultado una mayor pérdida de energía.

Se obtiene una segunda forma de la ley de Ohm, si se combinan las ecuaciones 18-1 y 18-2, para dar:

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l}$$

Si se define I/A como la **densidad de corriente** J(A/cm^2) y V/l como el **campo eléctrico** ξ (V/cm), entonces:

$$J = \sigma\xi \tag{18–4}$$

También es posible determinar que la densidad de corriente J es

$$J = nq\bar{v},$$

donde n es el número de portadores de carga (portadores/cm^3), q es la carga de cada portador (1.6×10^{-19}C), y $\bar{v}$ es la **velocidad de desplazamiento promedio** (cm/s) a la cual se mueven los portadores de carga (figura 18-1). Por tanto:

$$\sigma\xi = nq\bar{v} \qquad \text{o} \qquad \sigma = nq\frac{\bar{v}}{\xi}$$

El término $\bar{v}/\xi$ se conoce como la **movilidad** μ ($cm^2/V \cdot s$):

$$\mu = \frac{\bar{v}}{\xi}$$

Finalmente:

$$\sigma = nq\mu \tag{18–5}$$

La carga q es una constante; del estudio de la ecuación 18-5, resulta que es posible controlar la conductividad eléctrica de los materiales mediante (1) el control el número de portadores de carga dentro de los mismos o (2) el control de su movilidad. La movilidad es de particular impor-

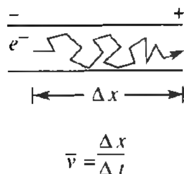


FIGURA 18-1 Portadores de carga, como los electrones, son desviados por los átomos o por los defectos de red y siguen una trayectoria irregular a través de un conductor. La velocidad promedio a la cual se mueven los portadores es la velocidad de desplazamiento $\bar{v}$.

tancia en los metales, en tanto que el número de portadores es más importante en los semiconductores y en los aislantes.

Los electrones son los portadores de carga en los conductores (como los metales), semiconductores y muchos de los aislantes; en tanto que en los compuestos iónicos los iones transportan la mayor parte de la carga (figura 18-2). La movilidad depende de los enlaces atómicos, de las imperfecciones de red, de la microestructura y, en los compuestos iónicos, de las velocidades de difusión. Debido a todo lo anterior, la conductividad eléctrica en los materiales varía enormemente, según se ilustra en la tabla 18-1. La tabla 18-2 incluye algunas unidades y relaciones de utilidad.

TABLA 18-1 Conductividad eléctrica en materiales seleccionados

Material	Estructura electrónica	Conductividad (ohm^{-1}·cm^{-1})
Metales alcalinos:		
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	2.13×10^5
K	..........$3s^2 3p^6 4s^1$	1.64×10^5
Metales alcalinoferrosos:		
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	2.25×10^5
Ca	..........$3s^2 3p^6 4s^2$	3.16×10^5
Metales del grupo IIIA:		
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3.77×10^5
Ga	..........$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	0.66×10^5
Metales de transición:		
Fe	..........$3d^6 4s^2$	1.00×10^5
Ni	..........$3d^8 4s^2$	1.46×10^5
Metales de grupo IB:		
Cu	..........$3d^{10} 4s^1$	5.98×10^5
Ag	..........$4d^{10} 5s^1$	6.80×10^5
Au	..........$5d^{10} 6s^1$	4.26×10^5
Materiales del grupo IV:		
C (diamante)	$1s^2 2s^2 2p^2$	$< 10^{-18}$
Si	..........$3s^2 3p^2$	5×10^{-6}
Ge	..........$4s^2 4p^2$	0.02
Sn	..........$5s^2 5p^2$	0.9×10^5
Polímeros:		
Polietileno		10^{-15}
Politetrafluoroetileno		10^{-18}
Poliestireno		10^{-17} a 10^{-19}
Epoxi		10^{-12} a 10^{-17}
Materiales cerámicos:		
Alúmina (Al_2O_3)		10^{-14}
Vidrio de sílice		10^{-17}
Nitruro de boro (BN)		10^{-13}
Carburo de silicio (SiC)		10^{-1} a 10^{-2}
Carburo de boro (B_4C)		1 a 2

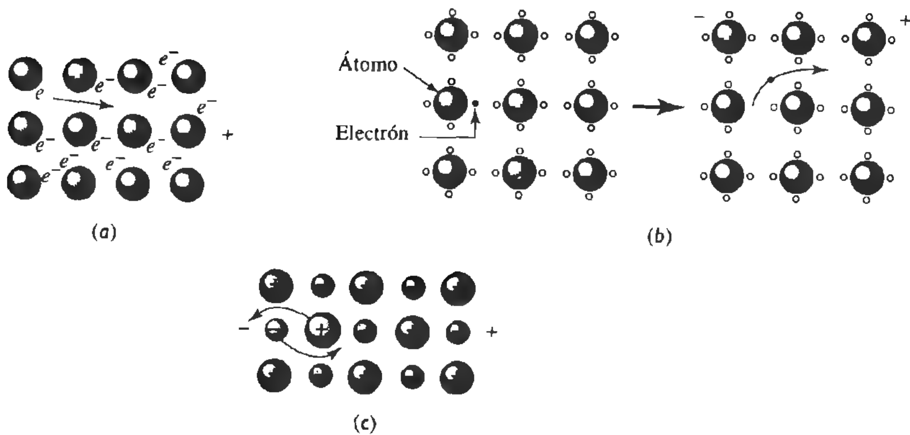


FIGURA 18-2 Portadores de carga en materiales diferentes: (a) En el enlace metálico los electrones de valencia se mueven con facilidad, (b) en los semiconductores y en los aislantes los enlaces covalentes deben romperse para que se pueda desplazar el electrón y (c) en muchos materiales iónicamente enlazados deben difundirse iones completos para llevar carga.

TABLA 18-2 Algunas relaciones y unidades de utilidad

Electrón volt = 1 eV = 1.6×10^{-19} joules = 1.6×10^{-12} erg
1 amp = 1 coulomb/segundo
1 volt = 1 amp · ohm
k = constante de Boltzmann = 8.63×10^{-5} eV/K = 1.38×10^{-23} joules/K
kT a temperatura ambiente = 0.025 eV

EJEMPLO 18-1 Diseño de una línea de transmisión

Diseñe una línea de transmisión eléctrica de 1500 m de largo que llevará una corriente de 50 A, con una pérdida de energía menor de 5×10^5 W. La conductividad eléctrica de varios materiales aparece en la tabla 18-1.

SOLUCIÓN

La potencia eléctrica se obtiene del producto del voltaje multiplicado por la corriente, es decir:

$$P = VI = I^2R = (50)^2R = 5 \times 10^5 \text{ watts}$$
$$R = 200 \text{ ohms}$$

De la ecuación 18-2:

$$A = l/R\sigma = \frac{(1500 \text{ m})(100 \text{ cm/m})}{(200 \text{ ohms})\sigma} = \frac{750}{\sigma}$$

Véanse tres metales, el aluminio, el cobre y la plata, con una excelente conductividad eléctrica. La tabla siguiente incluye los datos apropiados y algunas características de la línea de transmisión para cada uno de los metales.

	σ (ohm^{-1} · cm^{-1})	A (cm^2)	Diámetro (cm)
Aluminio	3.77×10^5	0.00199	0.050
Cobre	5.98×10^5	0.00125	0.040
Plata	6.80×10^5	0.00110	0.037

Cualquiera de estos metales funcionará, pero el costo puede ser un factor de importancia. El peso de la línea de 1500 m = 150,000 cm es el volumen (área por longitud) multiplicado por la densidad, la cual está dada en el apéndice A.

$$\begin{aligned}
\text{Al: peso} &= Al\rho = (0.00199 \text{ cm}^2)(150{,}000 \text{ cm})(2.7 \text{ g/cm}^3) \\
&= 806 \text{ g} = 1.78 \text{ lb} \qquad \text{costo} = (1.78 \text{ lb})(\$0.80/\text{lb}) = \$1.42 \\
\text{Cu : peso} &= Al\rho = (0.00125 \text{ cm}^2)(150{,}000 \text{ cm})(8.93 \text{ g/cm}^3) \\
&= 1674 \text{ g} = 3.69 \text{ lb} \qquad \text{costo} = (3.69 \text{ lb})(\$1.10/\text{lb}) = \$4.06 \\
\text{Ag : peso} &= Al\rho = (0.00110 \text{ cm}^2)(150{,}000 \text{ cm})(10.49 \text{ g/cm}^3) \\
&= 1731 \text{ g} = 3.81 \text{ lb} \qquad \text{costo} = (3.81 \text{ lb})(\$64.00/\text{lb}) = \$244.00
\end{aligned}$$

Según este análisis, el aluminio es la selección más económica, aunque sea el alambre con diámetro más grande. Sin embargo, otros factores, como la fuerza del alambre para soportarse a sí mismo entre las torres del cableado, también contribuyen a la selección final.

EJEMPLO 18-2

Suponiendo que todos los electrones de valencia contribuyen al flujo de corriente, (a) calcule la movilidad de un electrón en cobre y (b) calcule la velocidad de desplazamiento promedio de los electrones en un alambre de cobre de 100 cm, al aplicar 10 V.

SOLUCIÓN

1. La valencia del cobre es uno; por tanto, el número de electrones de valencia es igual al número de átomos del cobre en el material. El parámetro de red del cobre es 3.6151×10^{-8} cm y, dado que el cobre es CCC, hay 4 átomos por celda unitaria. De la tabla 18-1, la resistividad $= 1/\sigma = 1/5.98 \times 10^5 = 1.67 \times 10^{-6}$ ohm · cm:

$$n = \frac{(4 \text{ átomos/celda})(\text{electrones/átomo})}{(3.6151 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8.466 \times 10^{22} \text{ electrones/cm}^3$$

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\mu = \frac{\sigma}{nq} = \frac{1}{\rho nq} = \frac{1}{(1.67 \times 10^{-6})(8.466 \times 10^{22})(1.6 \times 10^{-19})}$$
$$= 44.2 \text{ cm}^2/\text{ohm} \cdot \text{C} = 44.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$$

2. El campo eléctrico es:

$$\xi = \frac{V}{l} = \frac{10}{100} = 0.1 \text{ V/cm}$$

La movilidad es 44.2 cm^2/V · s; por tanto:

$$\bar{v} = \mu\xi = (44.2)(0.1) = 4.42 \text{ cm/s}$$

18-3 Teoría de las bandas

En el capítulo 2 se dijo que los electrones en un átomo ocupan niveles de energía aleatoriamente. El principio de exclusión de Pauli permite que cada nivel de energía sólo contenga dos electrones. Por ejemplo, el nivel 2*s* de un átomo contiene un nivel de energía y dos electrones. El nivel 2*p* contiene tres niveles de energía y un total de 6 electrones.

Cuando se unen *N* átomos pera producir un sólido, el principio de Pauli sigue requiriendo que sólo dos electrones en todo el sólido tengan la misma energía. Cada nivel de energía se ensancha en una banda (figura 18-3). En consecuencia, en un sólido la banda 2*s* contiene *N* niveles de energía y 2*N* electrones, dos en cada nivel de energía. Cada uno de los niveles 2*p* contiene *N* niveles de energía y 2*N* electrones. Dado que las tres bandas 2*p* se enciman entre sí, es posible describir una banda ancha única 2*p* que contenga 3*N* niveles de energía y 6*N* electrones.

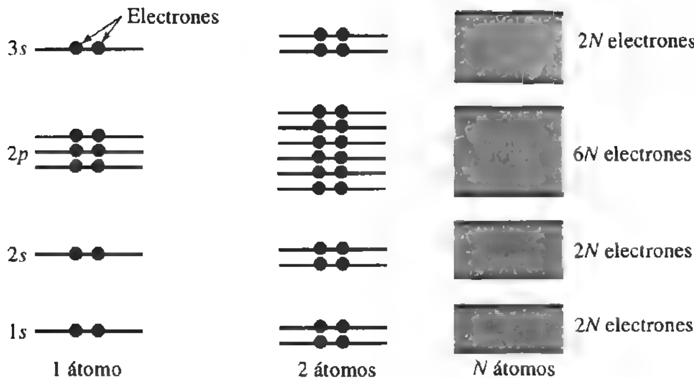


FIGURA 18-3 Los niveles de energía se ensanchan en bandas conforme se incrementa el número de electrones agrupados.

Estructura de las bandas del sodio La figura 18-4 muestra una imagen idealizada de la disposición de las bandas en el sodio, que tiene una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Las energías dentro de las bandas dependen del espaciamiento entre átomos; la línea vertical representa el espaciamiento interatómico al equilibrio de los átomos en el sodio sólido. Los niveles de energía 3*s* forman la **banda de valencia**. Los niveles de energía 3*p* no ocupados, separados de la banda 3*s* por un hueco de energía, forman la **banda de conducción**.

El sodio y otros metales alcalinos de la columna IA de la tabla periódica sólo tienen un electrón en el nivel *s* más externo. En el sodio la banda de valencia 3*s* está solamente llena a la mitad y, en el cero absoluto, sólo se ocupan los niveles más bajos de energía. La *energía de Fermi* (E_f) es la energía a la cual la mitad de los posibles niveles de energía en la banda están ocupados por electrones.

Cuando se incrementa la temperatura del metal, algunos electrones adquieren energía, se excitan y pasan a niveles de energía desocupados en la banda de valencia (figura 18-5). Esta situación crea un número igual de niveles de energía vacíos llamados **huecos** provocados por los electrones excitados. Solamente se requiere un pequeño incremento en la energía. En estas condiciones una carga eléctrica puede ser conducida tanto por los electrones excitados como por los huecos recién creados.

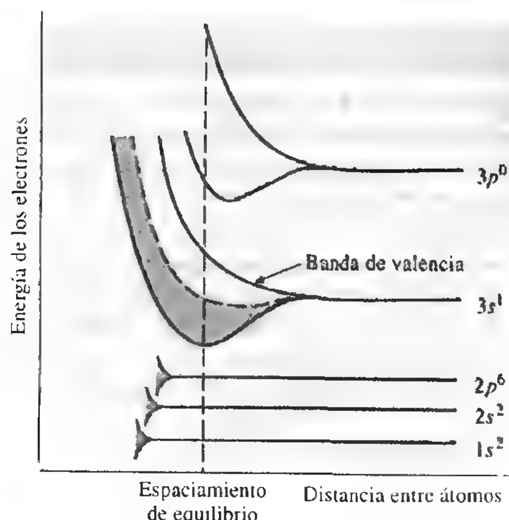


FIGURA 18-4 Estructura simplificada de las bandas en el sodio. Los niveles de energía se ensanchan en bandas. La banda 3*s*, que sólo está llena a la mitad con electrones, es responsable de la conducción en el sodio.

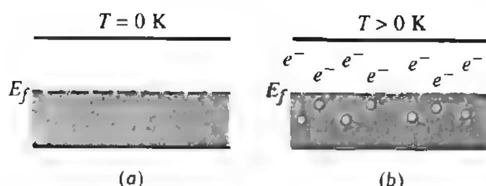


FIGURA 18-5 (a) En el cero absoluto, todos los electrones del nivel de energía más exterior tienen la energía posible más pequeña (b). Cuando se incrementa la temperatura, algunos electrones se excitan, pasando a los niveles no ocupados. Note que la energía de Fermi no cambia.

Estructura de las bandas en el magnesio y otros metales La estructura simplificada de las bandas para el magnesio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) aparece en la figura 18-6. El magnesio y otros metales de la columna IIA de la tabla periódica tienen dos electrones en la banda *s* más externa. Estos metales tienen una alta conductividad porque la banda *p* coincide parcialmente con la banda *s* en el espaciamiento interatómico al equilibrio. Esto permite que se exciten los electrones hacia un gran número de niveles de energía no ocupados en las bandas combinadas 3*s* y 3*p*. El "contacto" de las bandas 3*s* y 3*p* en el aluminio y en otros metales de la columna IIIA tiene un efecto similar.

En los metales de transición, desde el escandio hasta el níquel, la banda parcialmente desocupada 3*d* se "toca" con la banda 4*s*. Esto provee niveles de energía hacia los cuales se pueden excitar los electrones; sin embargo, interacciones complejas entre bandas impiden que la conductividad resulte tan alta como en alguno de los mejores conductores. Pero en el cobre, la banda interna 3*d* está ocupada y estos electrones están fuertemente sujetos por el núcleo atómico. En consecuencia, hay poca interacción entre los electrones de las bandas 4*s* y 3*d*, y el cobre tiene una alta conductividad. Una situación similar ocurre en la plata y en el oro.

Estructura de las bandas en semiconductores y aislantes Los elementos del grupo IVA: carbono (diamante), silicio, germanio y estaño contienen dos electrones en su capa exterior *p* y tienen una valencia de cuatro. Con base en el análisis de la sección anterior, se debería esperar que estos elementos tuvieran alta conductividad debido a la banda *p* no ocupada, sin embargo no se observa este comportamiento.

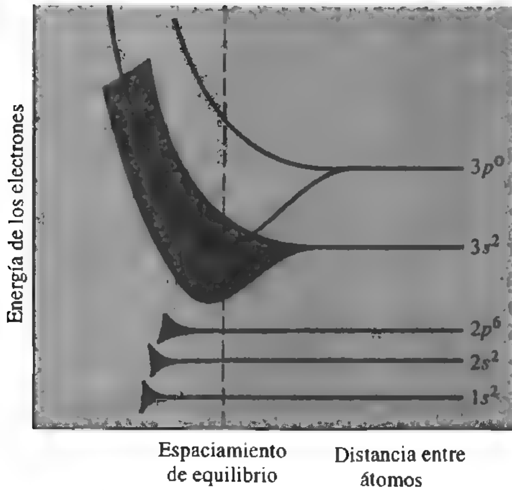


FIGURA 18-6 Estructura de bandas simplificada para el magnesio. En el espaciamiento interatómico de equilibrio, los niveles de energía ocupados 3*s* y no ocupados 3*p* se "enciman".

Estos elementos están unidos de manera covalente; en consecuencia, los electrones de las bandas exteriores *s* y *p* están unidos rígidamente a los átomos. Los enlaces covalentes producen un cambio complejo en la estructura de las bandas, es decir una **hibridación**. Los niveles 2*s* y 2*p* de los átomos de carbono en el diamante pueden contener hasta ocho electrones, pero sólo hay disponibles cuatro electrones de valencia. Cuando los átomos de carbono se unen para formar el diamante sólido, los niveles 2*s* y 2*p* interactúan, produciendo dos bandas (figura 18-7). Cada banda híbrida puede contener 4*N* electrones. Como hay disponibles sólo 4*N* electrones, la banda inferior o de valencia está totalmente ocupada, en tanto que la banda superior (o de conducción) está vacía.

En el diamante una **brecha de energía** grande (E_g) separa de la banda de conducción a los electrones. Pocos de ellos llegan a tener suficiente energía para "brincar" esta zona prohibida hacia la banda de conducción. En consecuencia, el diamante tiene una conductividad eléctrica menor de 10^{-18} $ohms^{-1} \cdot cm^{-1}$. Otros materiales unidos en forma covalente o iónica tienen estructuras de banda similares y, lo mismo que el diamante, se comportan como aislantes eléctricos.

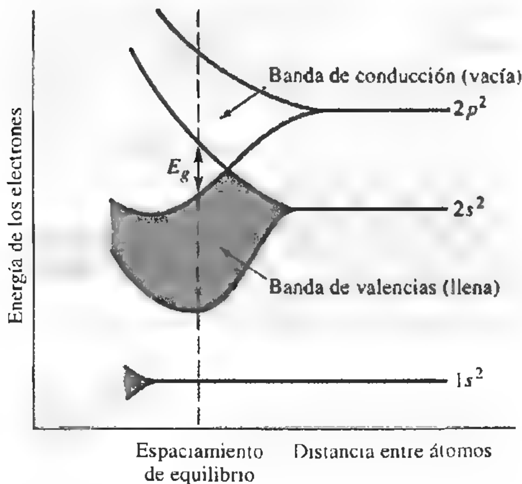


FIGURA 18-7 Estructura de las bandas del carbono en forma de diamante. Los niveles 2*s* y 2*p* se combinan para formar dos bandas híbridas, separadas por una brecha de energía E_g.

La tabla 18-1 muestra la conductividad eléctrica a temperatura ambiente de varios materiales poliméricos y cerámicos.

Al incrementar la temperatura o el voltaje aplicado se suministra la energía requerida para que los electrones salten la brecha de energía. Por ejemplo, la conductividad eléctrica del nitruro de boro se incrementa de aproximadamente 10^{-13} a temperatura ambiente hasta 10^{-4} a 800°C.

Aunque el germanio el silicio y el estaño tienen la misma estructura cristalina y de bandas que el diamante, la brecha de energía es menor. De hecho, la brecha de energía en el estaño es tan pequeña, que el estaño se comporta como un metal. La brecha de energía es algo mayor en el silicio y en el germanio, por lo que se comportan como semiconductores. La tabla 18-1 incluye la conductividad eléctrica de estos cuatro elementos.

18-4 Control de la conductividad de los metales

La conductividad de un metal puro, libre de defectos, queda determinada por la estructura electrónica de sus átomos. Pero se puede cambiar esta conductividad influyendo en la movilidad, μ de los portadores. La movilidad es proporcional a la velocidad de desplazamiento $\bar{v}$, que será baja si los electrones chocan con imperfecciones de la red. La **trayectoria libre media** es la distancia promedio entre colisiones; una larga trayectoria libre media permite movilidades y conductividades altas.

Efecto de la temperatura Cuando se incrementa la temperatura de un metal, la energía térmica hace que vibren los átomos (figura 18-8). En cualquier instante, el átomo puede no estar en su posición de equilibrio y por ello interactuará y dispersará electrones. Se reducirán la trayectoria libre media y la movilidad de los electrones, y aumentará la resistividad. El cambio de resistividad en función de la temperatura puede estimarse a partir de la siguiente ecuación

$$\rho_T = \rho_r(1 + a\Delta T), \tag{18-6}$$

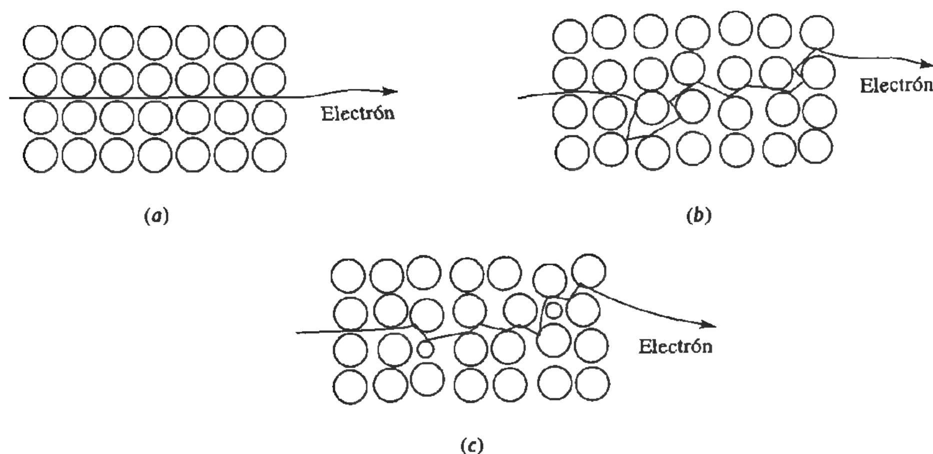


FIGURA 18-8 Movimiento de un electrón a través de (a) un cristal perfecto, (b) un cristal calentado a altas temperaturas y (c) un cristal con defectos de red. La dispersión de los electrones reduce su movilidad y conductividad.

donde ρ_T es la resistividad debida solo a la vibración térmica, ρ_r es la resistividad a la temperatura ambiente (25°C), ΔT es la diferencia entre la temperatura de interés y la ambiente, y a es el *coeficiente de resistividad a la temperatura*. La relación entre resistividad y temperatura es lineal a lo largo de un rango amplio de valores (figura 18-9). Ejemplos del coeficiente de resistividad por temperatura aparecen en la tabla 18-3.

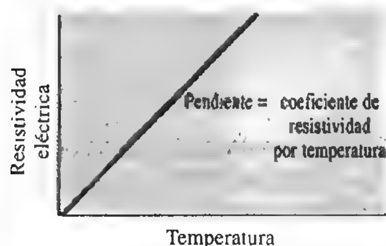


FIGURA 18-9 Efecto de la temperatura en la resistividad eléctrica de un metal con una red perfecta. La pendiente de la curva es el coeficiente de resistividad por temperatura.

TABLA 18-3 Coeficientes de resistividad por temperatura para metales seleccionados

Metal	Resistividad a temperatura ambiente ($\times 10^{-6}$ ohm · cm)	Coeficiente de resistividad por temperatura (ohm · cm/°C)
Be	4.0	0.0250
Mg	4.45	0.0165
Ca	3.91	0.0042
Al	2.65	0.0043
Cr	12.90	0.0030
Fe	9.71	0.0065
Co	6.24	0.0060
Ni	6.84	0.0069
Cu	1.67	0.0068
Ag	1.59	0.0041
Au	2.35	0.0040

De *ASM Metals Handbook*, Vol. 2 9a Ed., 1979.

EJEMPLO 18-3

Calcule la conductividad eléctrica del cobre puro a (a) 400°C y (b) –100°C.

SOLUCIÓN

La resistividad del cobre a la temperatura ambiente es 1.67×10^{-6} ohm · cm y el coeficiente de resistividad a la temperatura es 0.0068 ohm · cm/°C.

1. A 400°C:

$$\rho = \rho_r(1 + a\Delta T) = (1.67 \times 10^{-6})[1 + 0.0068(400 - 25)]$$
$$\rho = 5.929 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$$
$$\sigma = 1/\rho = 1.69 \times 10^{5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2. A −100°C:

$$\rho = (1.67 \times 10^{-6})[1 + 0.0068(-100 - 25)] = 0.251 \times 10^{-6} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$$
$$\sigma = 39.8 \times 10^{5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Efecto de las imperfecciones red Los defectos reticulares dispersan los electrones, reduciendo la movilidad y la conductividad del metal [figura 18-8(c)]. Por ejemplo, el incremento en la resistividad debido a átomos en una solución sólida es

$$\rho_d = b(1 - x)x, \tag{18-7}$$

donde ρ_d es el aumento en resistividad debido a los defectos, x es la fracción atómica de los átomos de solución sólida o de impurezas presentes, y b es el coeficiente de resistividad a defectos de red. De manera similar, las vacancias, las dislocaciones y los límites de grano reducen la conductividad del metal. Cada defecto contribuye a un incremento en la resistividad del metal. Por lo que la resistividad total es

$$\rho = \rho_T + \rho_d, \tag{18-8}$$

donde ρ_d es igual a las contribuciones provenientes de todas las imperfecciones. El efecto de las imperfecciones es independiente de la temperatura (figura 18-10).

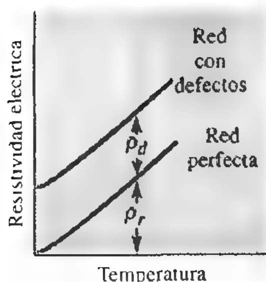


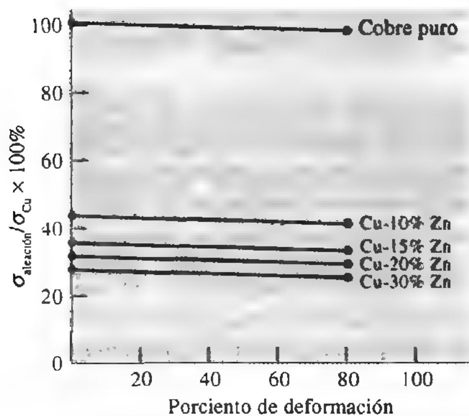
FIGURA 18-10 La resistividad eléctrica de un metal está compuesta por la contribución de los defectos, asociada con la constante ρ_d y la contribución de la temperatura variable, asociada con ρ_T.

Efecto del procesamiento y del endurecimiento Los mecanismos de endurecimiento y las técnicas de proceso de los metales afectan de distintas maneras las propiedades eléctricas de un metal (tabla 18-4). El endurecimiento por solución sólida es una manera ineficaz de obtener alta resistencia mecánica en metales que se desee tengan conductividades elevadas. Las trayectorias libres medias de los electrones son muy cortas debido a la distribución aleatoria de los átomos intersticiales o sustitucionales. La figura 18-11 muestra el efecto del zinc y otros elementos aleantes en la conductividad del cobre; conforme se incrementa la cantidad del aleante, la conductividad se reduce de manera sustancial.

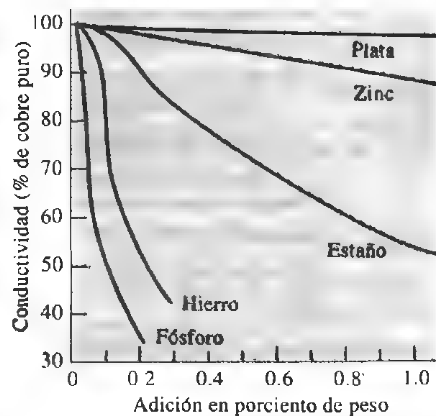
El endurecimiento por envejecimiento y por dispersión reducen menos la conductividad que el endurecimiento por solución sólida, ya que entre precipitados existe una trayectoria libre promedio más larga, comparada con la trayectoria entre defectos puntuales. El endurecimiento por deformación y el control del tamaño de grano tienen incluso menos efecto sobre la

TABLA 18-4 Efecto de la aleación, del endurecimiento y del proceso en la conductividad eléctrica del cobre y sus aleaciones

Aleación	$\frac{\sigma_{aleación}}{\sigma_{Cu}} \times 100$	Observaciones
Cobre revenido puro	101	Pocos defectos de red para dispersar los electrones; la trayectoria media libre es larga.
Cobre puro deformado 80%	98	Muchas dislocaciones, pero debido a la naturaleza enmarañada de las redes de dislocaciones, la trayectoria libre media sigue siendo larga.
Cu-0.7% Al_2O_3 endurecido por dispersión	85	La fase dispersa no está tan compacta como los átomos en solución sólida, ni es tan coherente como el endurecimiento por envejecimiento. Por lo que el efecto sobre la conductividad es pequeño.
Cu-2% Be tratado por solución sólida	18	La aleación es de una sola fase; sin embargo, la pequeña cantidad de endurecimiento por solución sólida proveniente del berilio supersaturado reduce de manera importante la conductividad.
Cu-2% Be envejecido	23	Durante el envejecimiento, el berilio deja la red de cobre para producir un precipitado coherente. El precipitado no interfiere con la conductividad tanto como en el caso de los átomos en solución sólida.
Cu-35% Zn	28	Esta aleación es una solución sólida endurecida por zinc, que tiene un radio atómico parecido al del cobre. La conductividad es baja, pero no tanto como al estar presente el berilio.



(*a*)



(*b*)

FIGURA 18-11 (a) Efecto del endurecimiento por solución sólida y por trabajo en frío sobre la conductividad eléctrica del cobre y (b) efecto de elementos seleccionados sobre la conductividad eléctrica del cobre.

conductividad (figura 18-11 y tabla 18-4). Como en una solución sólida las dislocaciones y los bordes de grano están más alejados entre sí que los átomos, existen grandes volúmenes de metal con una larga trayectoria libre media. En consecuencia, el trabajo en frío es una manera eficaz de incrementar la resistencia de un conductor metálico, sin perjudicar seriamente sus propiedades eléctricas. Además, se pueden eliminar los efectos del trabajo en frío sobre la conductividad. mediante un tratamiento térmico de recuperación a baja temperatura, con el cual se recupera la buena conductividad y al mismo tiempo se conserva la resistencia mecánica obtenida.

18-5 Superconductividad

Algunos cristales se comportan como superconductores cuando son enfriados hasta el cero absoluto, ya que la resistividad eléctrica se vuelve cero y una corriente fluye de manera indefinida en el material. Desafortunadamente, no es práctico obtener el cero absoluto. Sin embargo. algunos materiales presentan comportamiento superconductor por encima del cero absoluto. incluso cuando el cristal contiene defectos. El cambio de conducción normal a superconducción. que ocurre de manera abrupta a una temperatura crítica T_c (figura 18-12), es un fenómeno complejo; los electrones que tienen una misma energía pero un *spin* opuesto se combinan formando pares. Cuando la frecuencia de las vibraciones de los átomos (fonones) dentro de la red se sincroniza con la frecuencia o longitud de onda de los pares de electrones, puede ocurrir la

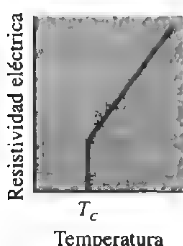


FIGURA 18-12 La resistividad eléctrica de un superconductor se iguala a cero por debajo de alguna temperatura crítica T_c.

superconductividad. Una diversidad de metales y de compuestos intermetálicos presentan este efecto (tabla 18-5), con temperaturas críticas hasta aproximadamente 20 K. Esto permite que los materiales se hagan superconductores al enfriarlos con helio líquido a 4 K. Un cierto número de herramientas para diagnóstico médico, incluyendo imágenes por resonancia magnética. utilizan estos superconductores.

Para que un material sea superconductor, debe excluirse el campo magnético del conductor (Esto explica la capacidad que tienen los superconductores de levitar por encima de un imán. Para los superconductores del tipo I, que incluye al tungsteno y al estaño, al incrementarse el campo magnético se reduce la temperatura requerida para la superconducción. En un campo magnético mayor que H_c, en el conductor entran líneas de flujo magnético, suprimiendo completamente la superconducción. El efecto del campo sobre la temperatura crítica está dado por

$$H_c = H_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right], \tag{18-9}$$

donde H_0 es el campo magnético crítico a 0 K (figura 18-13). En los materiales del tipo I la combinación de temperaturas y campos magnéticos dentro del entorno creado por H_0 y T_c permite la superconductividad.

La mayoría de los materiales, incluyendo el Nb_3Sn, son superconductores del tipo II o de campo alto. Estos materiales pasan a través de tres etapas al incrementarse el campo magnético.

TABLA 18-5 Temperatura crítica y campo magnético para la superconductividad en materiales seleccionados

Material	T_c(K)	H_c(oersted)
Superconductores del tipo I:		
W	0.015	1.15
Al	1.180	105.00
Sn	3.720	305.00
Superconductores del tipo II:		
Nb	9.25	1,970.00
Nb_3Sn	18.05	250,000.00
GaV_3	16.80	350,000.00
Superconductores cerámicos:		
$(La, Sr)_2CuO_4$	40.0	
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	93.0	
$TlBa_2Ca_2Cu_4O_{11}$	122.0	

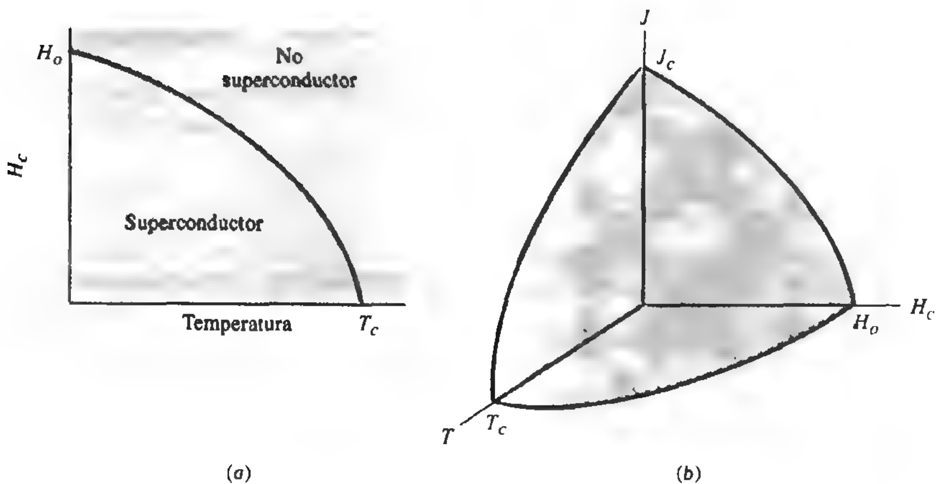


FIGURA 18-13 (a) Efecto de un campo magnético sobre temperaturas por debajo de las cuales ocurre la superconductividad y (b) envoltura superconductora, que muestra los efectos combinados de la temperatura, del campo magnético y de la densidad de corriente. Las condiciones existentes en el interior de esta envoltura producen superconductividad.

pasando de completamente superconductivo (1) a un estado mixto (2), a conducción normal (3) por todo un rango de campos. En un punto dentro de este rango, la superficie del material es superconductora, en tanto que el centro tiene conducción normal. Los superconductores de tipo II típicamente tienen temperaturas críticas y campos magnéticos más elevados que los materiales del tipo I.

Además, la densidad de corriente (A/cm^2) que fluye a través del conductor afecta la superconductividad; si la densidad de corriente J es demasiado elevada, se pierde la superconductividad (figura 18-3). Los materiales superconductores deberán tener temperaturas críticas, campos magnéticos y densidad de corriente elevadas.

Aproximadamente hasta 1986 era necesario helio líquido (a 4 K) para enfriar los materiales por debajo de su temperatura crítica y, en consecuencia, eran pocas las aplicaciones de los superconductores. Sin embargo, se han descubierto un grupo de materiales cerámicos, cuya temperatura crítica excede los 77 K, lo cual permite un enfriamiento relativamente poco costoso con nitrógeno líquido. Estos materiales incluyen los compuestos 1-2-3 de forma $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ donde x indica que algunos iones de oxígeno están faltando en la complicada estructura cristalina de perovskita (figura 18-14). Un comportamiento similar ha sido detectado en otra variedad de cerámicos, incluyendo algunos (como el $TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$) que tienen una temperatura crítica superior a 100 K.

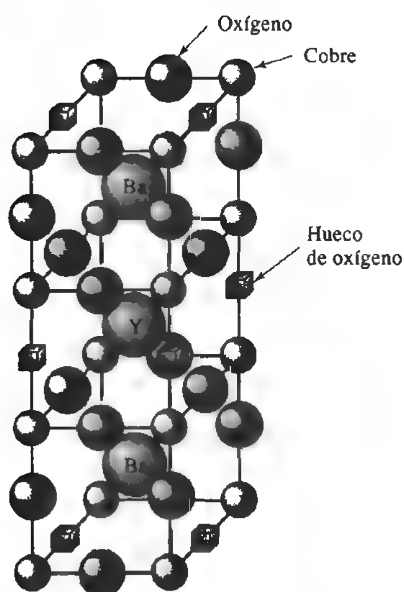


FIGURA 18-14 Estructura cristalina del compuesto superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ que está compuesta por tres celdas de perovskita en forma de capas, dando una estructura ortorrómbica.

Utilizando superconductores convencionales del tipo II se obtienen densidades de corriente de 10^6 A/cm^2, pero en materiales cerámicos producidos mediante procesos convencionales de sinterizado se obtienen densidades de corriente de menos de 10^3 A/cm^2. Se pueden obtener densidades de corriente más elevadas en productos cerámicos que tengan una orientación preferencial, lo que obliga a realizar procesos complicados de solidificación direccional. El uso de películas delgadas en vez de productos cerámicos voluminosos, reduce estos problemas de proceso, y permite densidades de corriente incluso más elevadas (figura 18-15). Incluso, los productos cerámicos son frágiles y difíciles de fabricar. Un procedimiento consiste en introducir el superconductor dentro de un tubo metálico, para poder estirar los alambres.

El uso potencial de los superconductores incluye, además de las aplicaciones médicas, la utilización en interruptores electrónicos, líneas de transmisión de energía más eficientes, computadoras de alta velocidad, trenes magnéticamente levitados, mejores baterías para automóviles eléctricos no contaminantes, plantas de energía para fusión, y el supercolisionador para aplicaciones en temas de la física nuclear.

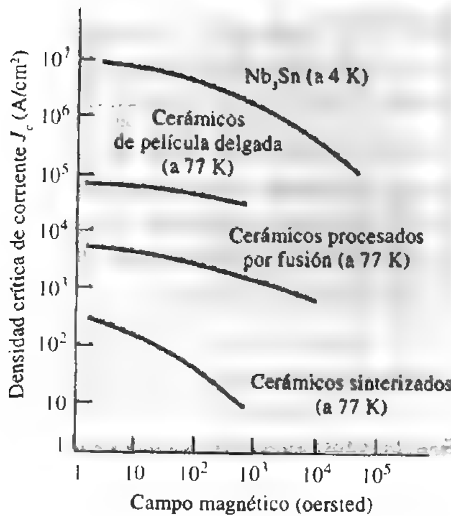


FIGURA 18-15 La densidad de corriente crítica de los superconductores cerámicos es inferior a la del Nb_3Sn, pero está dramáticamente influida por el método mediante el cual se produce el material.

EJEMPLO 18-4 **Diseño de un sistema superconductor**

Diseñe el campo magnético límite, que permita servir al niobio como superconductor, a temperaturas de helio líquido.

SOLUCIÓN

De la tabla 18-5, $T_c = 9.25$ K y $H_0 = 1970$ oersted. Dado que la temperatura de operación va a ser de 4 K, se necesita determinar el campo magnético máximo permisible, utilizando la ecuación 18-9

$$H_c = H_0[1 - (T/T_c)^2]$$
$$H_c = 1970[1 - (4/9.25)^2] = (1970)(0.813) = 1602 \text{ oersted}$$

Por tanto, el campo magnético debe mantenerse por debajo de 1602 oersted, a fin de que el niobio mantenga su estado superconductor.

18-6 Conductividad en otros materiales

La conductividad eléctrica por lo general es muy baja en la mayoría de los productos cerámicos y en los polímeros. Sin embargo, algunos materiales especiales tienen una conducción limitada e incluso buena.

Conducción en materiales iónicos La conducción en materiales iónicos a menudo ocurre mediante el movimiento de iones completos, dado que la brecha de energía es demasiado grande para que los electrones se introduzcan en la banda de conducción. Por tanto, la mayor parte de los materiales iónicos se comportan como aislantes.

En los materiales iónicos, la movilidad de los portadores de carga, es decir de los iones, es

$$\mu = \frac{ZqD}{kT}, \qquad (18\text{-}10)$$

donde D es el coeficiente de difusión, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, q es la carga y Z es la valencia del ion. La movilidad de los iones es inferior en muchos ordenes de magnitud que la de los electrones; de ahí que la conductividad es muy pequeña:

$$\sigma = nZq\mu \tag{18-11}$$

Las impurezas y las vacancias incrementan la conductividad; las vacancias son necesarias para la difusión sustitucional en algunos tipos de estructuras cristalinas. Las impurezas también pueden difundirse y auxiliar a conducir corriente. Las temperaturas elevadas incrementan la conductividad, ya que se incrementa la velocidad de difusión.

EJEMPLO 18-5

Suponga que la conductividad eléctrica del MgO está determinada principalmente por la difusión de los iones Mg^{2+}. Estime la movilidad de los iones Mg^{2+} y calcule la conductividad eléctrica del MgO a 1800°C.

SOLUCIÓN

De la figura 5-9, el coeficiente de difusión de los iones Mg^{2+} en el MgO a 1800°C es de 10^{-10} cm^2/s. Para el MgO, Z = 2/ion, $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K y $T = 2073$ K:

$$\mu = \frac{ZqD}{kT} = \frac{(2)(1.6 \times 10^{-19})(10^{-10})}{(1.38 \times 10^{-23})(2073)} = 1.12 \times 10^{-9}\ \mathrm{C \cdot cm^2/J \cdot s}$$

Dado que $C = \mathrm{A \cdot s}$ y $\mathrm{J = A \cdot V \cdot s}$:

$$\mu = 1.12 \times 10^{-9}\ \mathrm{cm^2/V \cdot s}$$

El MgO tiene la estructura del NaCl, con cuatro iones de magnesio por celda unitaria. El parámetro de red es 3.96×10^{-8} cm, por lo que el número de iones de Mg^{2+} por centímetro cúbico es:

$$n = \frac{4\ Mg^{2+}\ \text{iones/celda}}{(3.96) \times 10^{-8}\ \mathrm{cm})^3} = 6.4 \times 10^{22}\ \text{iones/cm}^3$$

$$\sigma = nZq\mu = (6.4 \times 10^{22})(2)(1.6 \times 10^{-19})(1.12 \times 10^{-9})$$
$$= 22.94 \times 10^{-6}\ \mathrm{C \cdot cm^2/cm^3 \cdot V \cdot s}$$

En vista de que $\mathrm{C = A \cdot s}$ y $\mathrm{V = A \cdot ohm}$:

$$\sigma = 2.294 \times 10^{-5}\ \mathrm{ohm^{-1} \cdot cm^{-1}}$$

■

Conducción en los polímeros Los polímeros tienen una estructura de banda con una gran brecha de energía, ya que sus electrones están involucrados en enlaces covalentes, lo cual conduce a una conductividad eléctrica baja. Los polímeros se utilizan con frecuencia en aplicaciones que requieren de aislamiento eléctrico para evitar corto circuitos, arcos y riesgos de seguridad. La tabla 18-1 incluye la conductividad de cuatro polímeros comunes.

En algunos casos, sin embargo, esta baja conductividad es un inconveniente. Por ejemplo. se puede acumular electricidad estática en los sitios donde se almacea equipo electrónico, haciendo que el polímero sea transportado por radiaciones electromagnéticas que dañan los dispositivos internos de estado sólido. Si salta un rayo sobre el ala de un aeroplano fabricada de matriz polimérica compuesta, puede ocurrir un daño severo. Es posible resolver estos problemas con dos procedimientos: (1) la introducción de un aditivo al polímero para mejorar su conductividad, y (2) creando polímeros que tengan buena conductividad.

La resistividad puede reducirse agregando compuestos iónicos al polímero. Los iones emigran a la superficie del polímero atrayendo la humedad, lo que a su vez disipa la carga estática. Ésta también puede ser disipada rellenando con materiales conductores como el negro de carbono. Los compuestos con matrices poliméricas que contengan fibras de carbono, o carbono recubierto de níquel, combinan una elevada rigidez con una conductividad mejorada; los compuestos híbridos que contienen fibras metálicas junto con carbono normal, vidrio o fibras de aramidas, también producen recubrimientos de aeronaves a prueba de descargas generadas por relámpagos. La figura 18-16 muestra que cuando se introducen suficientes fibras de carbono en el nylon, para conseguir el contacto fibra-fibra, la resistividad se ve reducida aproximadamente trece veces. También se utilizan rellenos y fibras conductoras para producir polímeros que sirven de "escudo" contra la radiación electromagnética.

Algunos polímeros tienen buena conductividad inherente como resultado de diversas técnicas de dopado o de proceso. Cuando los polímeros de acetal son dopados con agentes como el pentacloruro de arsénico, los electrones o los huecos se encuentran en posibilidad de saltar libremente de un átomo a otro a lo largo de la espina dorsal de la cadena, incrementando la conductividad hasta un punto cercano a la de los metales. Algunos polímeros, como la poliftalocianina se pueden ligar de manera cruzada mediante procesos especiales de curado, para elevar la conductividad hasta un valor tan alto como 10^2 $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$, proceso que les permite comportarse como semiconductores. Debido a las ligaduras cruzadas, los electrones se pueden mover con mayor facilidad de una cadena a otra.

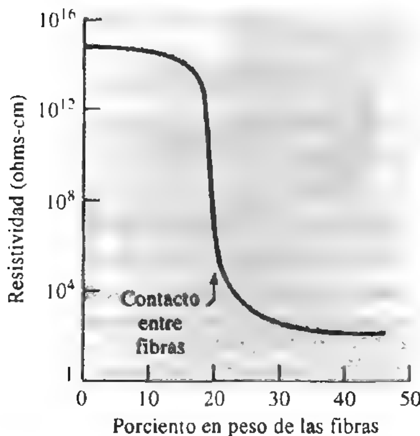


FIGURA 18-16 Efecto de las fibras de carbono en la resistividad eléctrica del nylon.

18-7 Semiconductores intrínsecos

Los materiales semiconductores, incluyendo el silicio y el germanio, son elementos con los que se construye gran parte de los dispositivos electrónicos de uso común. Estos materiales tienen una conductividad eléctrica fácilmente controlable y, cuando se combinan apropiadamente, pueden actuar como interruptores, amplificadores o dispositivos de almacenamiento.

El silicio y el germanio puros se comportan como **semiconductores intrínsecos**. La brecha de energía E_g entre las bandas de valencia y de conducción en los semiconductores es pequeña (tabla 18-6), y en consecuencia, algunos electrones poseen suficiente energía térmica para salvar la brecha, entrando en la banda de conducción. Los electrones excitados dejan atrás niveles de energía desocupados, es decir huecos, en la banda de valencia. Cuando un electrón se mueve

TABLA 18-6 Estructura electrónica y conductividad eléctrica de los elementos del grupo IVA a 25°C

Metal	Estructura electrónica	Conductividad eléctrica (ohms^{-1} · cm^{-1})	Brecha de energía (eV)	Movilidad de los electrones (cm^2/V · s)	Movilidad de los huecos (cm^2/V · s)
C (diamante)	$1s^22s^22p^2$	$<10^{-18}$	5.4	1800	1400
Si	$1s^22s^22p^63s^23p^2$	5×10^{-6}	1.107	1900	500
Ge	. . . . . . $4s^24p^2$	0.02	0.67	3800	1820
Sn	. . . . . . $5s^25p^2$	0.9×10^5	0.08	2500	2400

para llenar un hueco, se crea otro en la fuente original de este electrón; en consecuencia, parece que los huecos actuaran como electrones de carga positiva, y también fueran portadores de carga eléctrica. Cuando se aplica un voltaje eléctrico al material, los electrones de la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva, en tanto que los huecos de la banda de valencia se mueven hacia la terminal negativa (figura 18-17). Por lo tanto, se conduce la corriente mediante el movimiento de electrones y de huecos.

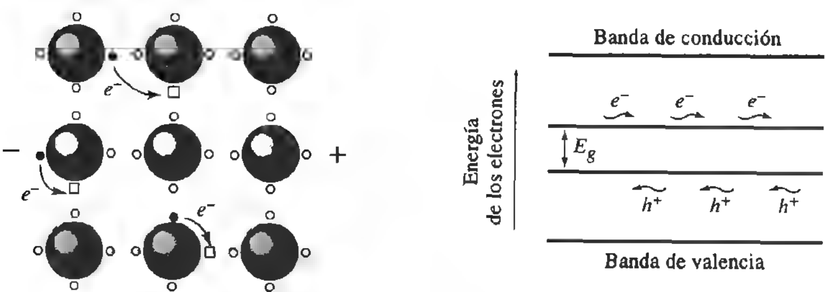


FIGURA 18-17 Cuando se le aplica un voltaje a un semiconductor, los electrones se mueven a través de la banda de conducción, en tanto que los huecos de electrones se mueven en dirección opuesta a través de la banda de valencia.

La conductividad queda determinada por el número de pares electrón hueco.

$$\sigma = n_e q\mu_e + n_h q\mu_h, \tag{18-12}$$

donde n_e es el número de electrones en la banda de conducción, n_h es el número de huecos en la banda de valencia y μ_e y μ_h son las movilidades de electrones y de huecos (tabla 18-6). En el caso de los semiconductores intrínsecos:

$$n = n_e = n_h$$

Por tanto, la conductividad es:

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \tag{18-13}$$

En los semiconductores intrínsecos, al controlar la temperatura se controla el número de portadores de carga y por lo mismo la conductividad eléctrica. En el cero absoluto, todos los electrones están en la banda de valencia y por el contrario todos los niveles de la banda de

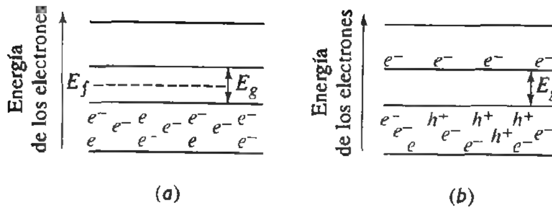


FIGURA 18-18 Distribución de electrones y huecos en las bandas de valencia y de conducción (a) en el cero absoluto y (b) a una temperatura elevada.

conducción están desocupados [figura 18-18(a)]. Conforme se incrementa la temperatura, hay mayores probabilidades de que se ocupe un nivel de energía en la banda de conducción (existen las mismas probabilidades de que se desocupe un nivel en la banda de valencia, es decir, que esté presente un hueco) [figura 18-18(b)]. El número de electrones en la banda de conducción, que es igual al número de huecos en la banda de valencia, está dado por

$$n = n_e = n_h = n_o \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right), \tag{18-14}$$

donde n_o se puede considerar como constante, aunque de hecho también depende de la temperatura. Temperaturas más elevadas permiten que más electrones crucen la zona prohibida y, por tanto, se incrementa la conductividad:

$$\sigma = n_o q(\mu_e + \mu_h) \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \tag{18-15}$$

Note que n y σ están relacionados con la temperatura mediante una ecuación de Arrhenius, tasa = A exp $(-Q/RT)$. El comportamiento del semiconductor es opuesto al de los metales (figura 18-19). Conforme se incrementa la temperatura aumenta la conductividad de un semiconductor porque están presentes más portadores de carga, en tanto que en el metal la conductividad se reduce, debido a la menor movilidad de los portadores de carga.

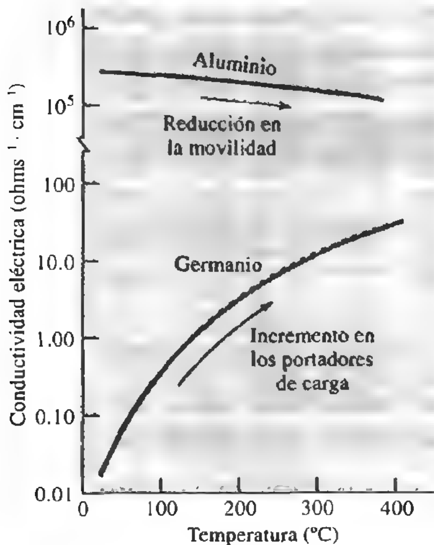


FIGURA 18-19 Conductividad eléctrica en función de la temperatura, para semiconductores en comparación con metales.

Si se retira la fuente de la energía o voltaje de excitación, se vuelven a combinar los huecos y los electrones después de un periodo. El número de electrones en la banda de conducción se reduce con una rapidez dada por

$$n = n_o \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \qquad (18\text{-}16)$$

donde t es el tiempo después de haber eliminado el campo, n_o es una constante y τ es una constante conocida como **tiempo de recombinación**. Esta característica es importante en la operación de muchos dispositivos semiconductores.

EJEMPLO 18-6

Para el germanio a 25°C, estime (a) el número de portadores de carga, (b) la fracción de todos los electrones de la banda de valencia que han sido excitados y que han pasado a la banda de conducción y (c) la constante n_o.

SOLUCIÓN

De la tabla 18-6:

$\sigma = 0.02\ \text{ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $E_g = 0.67$ eV

$\mu_e = 3800\ \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ $\mu_h = 1820\ \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

$2kT = (2)(8.63 \times 10^{-5}\ \text{eV/K})(273 + 25) = 0.0514$ eV a $T = 25$°C

1. De la ecuación 18-12:

$$n = \frac{\sigma}{q(\mu_e + \mu_h)} = \frac{0.02}{(1.6 \times 10^{-19})(3800 + 1820)} = 2.2 \times 10^{13}$$

Existen 2.2×10^{13} electrones/cm^3 y 2.2×10^{13} huecos/cm^3 ayudando a conducir una carga en el germanio a la temperatura ambiente.

2. El parámetro de red del germanio cúbico diamantino es 5.6575×10^{-8} cm. El número total de electrones en la banda de valencia del germanio es:

$$\text{Electrones totales} = \frac{(\text{átomos/celda})(\text{electrones/átomo})}{(5.6575 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3} = 1.77 \times 10^{23}$$

$$\text{Fracción excitada} = \frac{2.2 \times 10^{13}}{1.77 \times 10^{23}} = 1.24 \times 10^{-10}$$

3. De la ecuación 18-14:

$$n_0 = \frac{n}{\exp(-E_g/2kT)} = \frac{2.2 \times 10^{13}}{\exp(-0.67/0.0514)} = 1.01 \times 10^{19}\ \text{portadores/cm}^3$$

18-8 Semiconductores extrínsecos

No se puede controlar con precisión el comportamiento de un semiconductor intrínseco, en vista de que ligeras variaciones en la temperatura cambian la conductividad. Sin embargo, al agregar de manera intencional un pequeño número de átomos de impureza en el material (método conocido como **dopado**) se puede producir un **semiconductor extrínseco**. La conductividad del semiconductor extrínseco dependerá principalmente del número de átomos de impureza o dopantes y, en un rango específico de temperatura, incluso puede resultar independiente de la temperatura.

Semiconductores del tipo *n* Suponga que agregamos al silicio o al germanio un átomo de impureza como antimonio que tiene una valencia de cinco. Cuatro de los electrones del átomo de antimonio participan en el proceso de enlaces covalentes, en tanto que el electrón adicional entra en un nivel de energía en estado de donación, justo por debajo de la banda de conducción (figura 18-20). Dado que este electrón adicional no está fuertemente unido con los átomos, solamente se requiere un pequeño incremento en energía E_d para que el electrón pase a la banda de conducción (E_d a menudo se define como la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la banda de donadores. En este caso, el incremento requerido de energía se definiría como $E_g - E_d$.) La brecha de energía que controla la conductividad es ahora E_d en vez de E_g (tabla 18-7). Cuando los electrones de donación entran en la banda de conducción no se crean huecos correspondientes a cada uno de ellos.

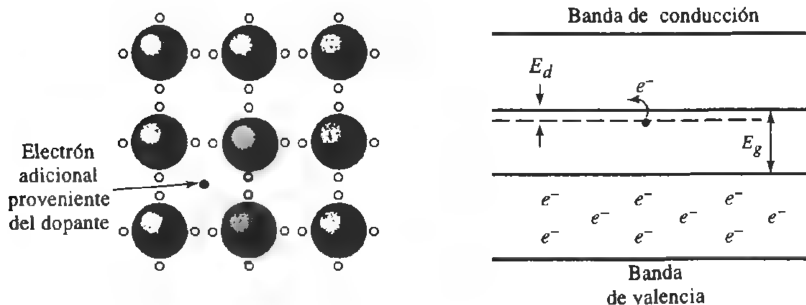


FIGURA 18-20 Cuando un átomo dopante con una valencia superior a cuatro se le agrega al silicio, se introduce un electrón adicional y se crea un estado de energía donador. Ahora los electrones se excitan con mayor facilidad para pasar a la banda de conducción.

Una pequeña cantidad de semiconducción intrínseca sigue ocurriendo, con algunos electrones que adquirieron la energía suficiente para saltar el espacio E_g. El número total de portadores de carga es

$$n_{total} = n_e(\text{dopante}) + n_e(\text{intrínseca}) + n_h(\text{intrínseca})$$

es decir

$$n_0 = n_{0d} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) + 2n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right), \tag{18-17}$$

donde n_{0d}, n_0 son aproximadamente constantes. A bajas temperaturas se producen pocos electrones y huecos intrínsecos y el número de electrones es aproximadamente de

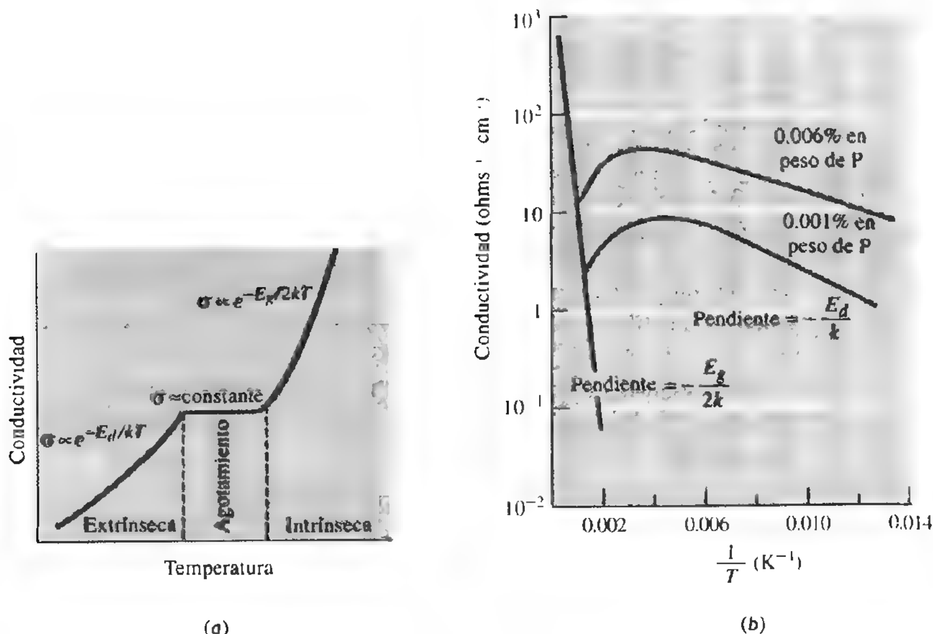
$$n_{total} \approx n_{0d} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \tag{18-18}$$

TABLA 18-7 Espacios de energía de donadores y aceptantes en electrón volts cuando se dopan semiconductores de silicio y de germanio

	Silicio		Germanio	
Dopante	E_d	E_a	E_d	E_a
P	0.045		0.0120	
As	0.049		0.0127	
Sb	0.039		0.0096	
B		0.045		0.0104
Al		0.057		0.0102
Ga		0.065		0.0108
In		0.160		0.0112

Conforme se incrementa la temperatura, más electrones de donación saltan el espacio E_d hasta que, finalmente, todos los electrones de donación están en la banda de conducción. En este punto se ha alcanzado el **agotamiento de donadores** (figura 18-21). La conductividad es casi constante; no hay disponibles más electrones de donación y la temperatura sigue siendo demasiado baja para producir muchos electrones y huecos intrínsecos particularmente si E_g es grande. La conductividad es

$$\sigma = n_d q \mu_e, \tag{18-19}$$



(a) (b)

FIGURA 18-21 Efecto de la temperatura en la conductividad del silicio dopado con fósforo. A bajas temperaturas, la conductividad aumenta, ya que más electrones donadores entran en la banda de conducción. A temperaturas moderadas, ocurre el agotamiento de donadores. A temperaturas más elevadas, se hace importante la semiconducción intrínseca. (a) Diagrama esquemático y (b) trazo de Arrhenius.

donde n_d es el número máximo de electrones de donación, determinado por el número de átomos de impureza que han sido agregados.

A temperaturas elevadas, el término exp $(-E_g/2kT)$ se vuelve importante, y la conductividad se incrementa de nuevo, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma = qn_d\mu_e + q(\mu_e + \mu_h)n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \tag{18-20}$$

Si se grafica σ en función de $1/T$, se obtiene una relación de Arrhenius, a partir de la cual se pueden calcular E_g y E_d.

Semiconductores tipo *p* Cuando a un semiconductor se le agrega una impureza como el galio, que tiene una valencia de tres, no existen suficientes electrones para completar el proceso de enlace covalente. Se crea un hueco de electrón en la banda de valencia, que puede llenarse con electrones de otras posiciones de la banda (figura 18-22). Los huecos actúan como aceptantes de electrones. Este sitio con huecos tiene una energía algo mayor que la normal y crea un nivel aceptante de energía de electrones, justo por encima de la banda de valencia (tabla 18-7). Un electrón debe ganar un nivel de energía de sólo E_a a fin de crear un hueco en la banda de valencia. El hueco entonces se mueve portando la carga. Ahora se ha obtenido un semiconductor tipo *p*.

Igual que con los semiconductores tipo *n*, finalmente la temperatura subirá lo suficiente para causar la **saturación de aceptantes** y

$$\sigma = n_a q\mu_h, \tag{18-21}$$

siendo n_a el número máximo de aceptantes, es decir de huecos, introducidos por el dopante.

Compuestos semiconductores El silicio y el germanio son los únicos elementos que tienen aplicaciones prácticas como semiconductores. Sin embargo, gran número de compuestos cerámicos e intermetálicos presentan este mismo efecto. Se dan ejemplos de ellos en la tabla 18-8.

Los **semiconductores estequiométricos**, que son por lo general compuestos intermetálicos, tienen estructuras cristalinas y estructuras de banda similares al silicio y al germanio. Los elementos del grupo III y del grupo V de la tabla periódica son ejemplos clásicos. El galio del

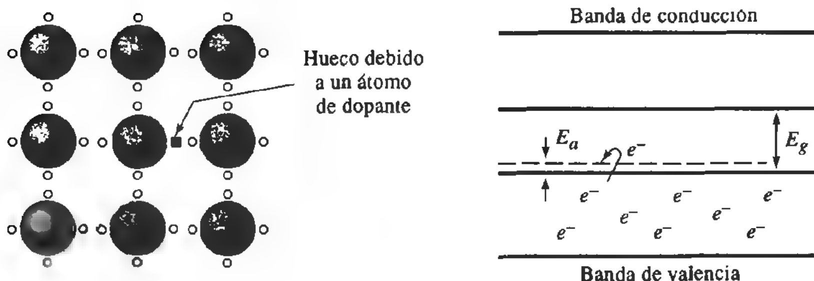


FIGURA 18-22 Cuando un átomo dopante con una valencia menor a 4 es sustituido en una red de silicio, se crea un hueco de electrón en la estructura y aparece un nivel de energía de aceptante justo por encima de la banda de valencia. Se requiere de poca energía para excitar los huecos de electrones y ponerlos en movimiento.

TABLA 18-8 Brechas de energía y movilidades de compuestos semiconductores

Compuesto	Brecha de energía (eV)	Movilidad de electrones ($cm^2/V \cdot s$)	Movilidad de huecos ($cm^2/V \cdot s$)
ZnS	3.54	180	5
GaP	2.24	300	100
GaAs	1.35	8,800	400
GaSb	0.67	4,000	1,400
InSb	0.165	78,000	750
InAs	0.36	33,000	460
ZnO	3.2	180	
CdS	2.42	400	
PbS	0.37	600	600

Del *Handbook of Chemistry and Physics*, 56ava Ed., CRC Press, 1975.

grupo III y el arsénico del grupo V se combinan para formar un compuesto GaAs, con un promedio de cuatro electrones de valencia por átomo. Los niveles $4s^2 4p^1$ del galio y los niveles $4s^2 4p^3$ del arsénico producen dos bandas híbridas, cada una de ellas capaces de contener $4N$ electrones. Una brecha de energía de 1.35 eV separa las bandas de valencia y de conducción. El compuesto GaAs se puede dopar para producir semiconductores tipo *n* o tipo *p*. La gran brecha de energía E_g conduce una meseta amplia de saturación, y las altas movilidades de los portadores de carga dentro del compuesto propician conductividades elevadas.

Los **semiconductores imperfectos** o no estequiométricos son compuestos iónicos que contienen exceso, ya sea de aniones (produciendo así un semiconductor tipo *p*), o de cationes (produciendo uno tipo *n*). Un cierto número de óxidos y sulfuros tienen este comportamiento, incluyendo el ZnO, que tiene la estructura cristalina de la blenda de zinc. Por ejemplo, si se agrega un átomo de zinc adicional al ZnO, el átomo de zinc entra en la estructura en forma de ion, Zn^{2+}, cediendo dos electrones, que contribuyen al número de portadores de carga. Estos electrones se pueden excitar con un pequeño incremento de energía, a fin de transportar corriente (figura 18-23). El ZnO ahora se comporta como un semiconductor del tipo *n*.

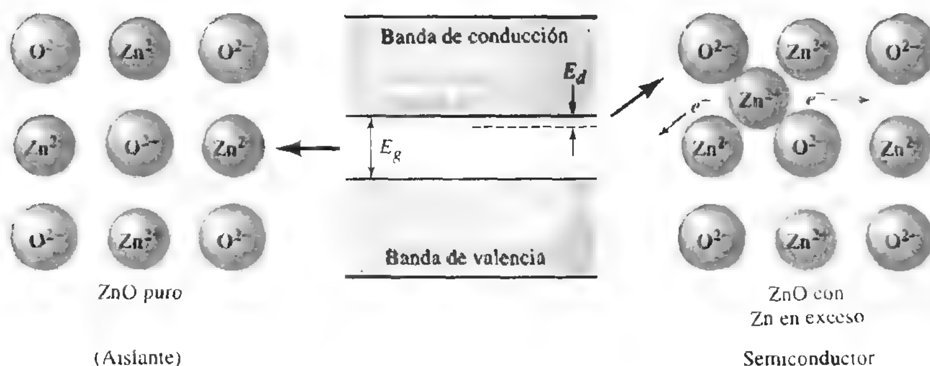


FIGURA 18-23 Los átomos de zinc intersticiales pueden ionizarse y producir electrones adicionales, creando un semiconductor imperfecto de tipo *n* en el ZnO.

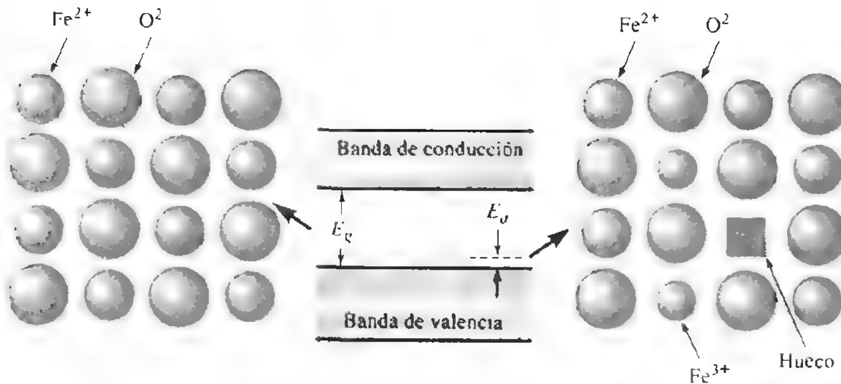


FIGURA 18-24 Dos iones Fe^{3+} y un hueco remplazan tres iones Fe^{2+} manteniendo un equilibrio de cargas general pero creando un nivel de aceptante. El resultado es un semiconductor imperfecto tipo *p*.

Otro semiconductor imperfecto se crea al remplazar tres iones de Fe^{2+} con dos iones de Fe^{3+} en el FeO, creando una vacancia (figura 18-24). Los iones Fe^{3+} actúan como aceptantes de electrones, produciendo así un semiconductor tipo *p*. Esta estructura fue analizada más ampliamente en el capítulo 14.

EJEMPLO 18-7

Diseñe un semiconductor tipo *p* basado en silicio, que proporcione una conductividad constante de 100 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ en todo un rango de temperaturas.

SOLUCIÓN

A fin de obtener la conductividad deseada, se debe dopar el silicio con átomos con valencia de + 3 y agregar suficiente dopante para proporcionar el número requerido de portadores de carga. Si se considera que el número de portadores intrínsecos es pequeño, entonces

$$\sigma = n_d q \mu_h,$$

donde $\sigma = 100\ \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $\mu_h = 500\ \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Al recordar que C = A · s y V = A · ohm, el número de portadores de carga requeridos será de

$$n_d = \frac{\sigma}{q\mu_h} = \frac{100}{(1.6 \times 10^{-19})(500)} = 1.25 \times 10^{18} \text{ electrones/cm}^3$$

Además, n_d está dada por:

$$n_d = \frac{(1 \text{ electrón/átomo dopante})(x \text{ átomo dopante})(\text{átomo de Si})(8 \text{ átomos de Si/celda unitaria})}{(5.4307 \times 10^{-8} \text{ cm})^3}$$

$x = (1.25 \times 10^{18})(5.4307 \times 10^{-8})^3/8 = 25 \times 10^{-6}$ átomos de dopante/átomo de Si es decir 25 átomos de dopante/10^6 átomos de Si

Los posibles dopantes pueden ser boro, aluminio, galio e indio.

EJEMPLO 18-8 **Diseño de un semiconductor imperfecto**

Diseñe un semiconductor imperfecto tipo *n* de ZnO que aporte 20×10^{20} portadores de carga por cm^3.

SOLUCIÓN

Para producir el número apropiado de portadores de carga, se debe determinar el número de iones Zn en exceso que deben incorporarse en el cristal. El ZnO tiene una estructura cristalina de blenda de zinc (figura 3-25). Así, se encuentra que en esta estructura, los iones se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo donde:

$$4r_{Zn} + 4r_O = \sqrt{3}a_0$$

Los radios iónicos son $r_{Zn} = 0.74$ Å y $r_O = 1.32$ Å. Por lo que:

$$4(0.74) + 4(1.32) = 8.24 = \sqrt{3}a_0$$
$$a_0 = 4.757 \text{ Å} = 4.757 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

El número de iones de Zn en un centímetro cúbico de ZnO estequiométrico es:

$$\frac{4 \text{ Zn iones/celda}}{(4.757 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 3.72 \times 10^{22}$$

Los portadores de carga en el ZnO no estequiométrico son electrones proporcionados por el exceso de iones de Zn^{2+}. Se introducen dos electrones por cada ion en exceso. Si se desean 20×10^{20} portadores de carga por cm^3, habrá que agregar un exceso de 10×10^{20} iones por cm^3; es decir, el número de iones en exceso por cada ion normal es:

$$\frac{10 \times 10^{20}}{3.72 \times 10^{22}} = 0.027 \quad \text{exceso/normal, o:}$$

$$\frac{2.7 \text{ iones en exceso}}{100 \text{ iones normales}}$$

El porcentaje atómico de Zn es, por tanto:

$$\frac{102.7 \text{ Zn}}{102.7 \text{ Zn} + 100 \text{ O}} \times 100 = 50.67 \text{ en porcentaje de Zn,}$$

o el porcentaje en peso de Zn es:

$$\frac{50.67(65.38)}{50.67(65.38) + 49.33(16)} \times 100 = 80.8 \text{ en porcentaje de peso de Zn}$$

Ahora se conocen los porcentajes correctos de los elementos que se requieren para construir el cristal de ZnO que contenga el número deseado de portadores de carga.

18-9 Aplicación de los semiconductores en dispositivos eléctricos

Se han desarrollado muchos dispositivos electrónicos utilizando las características de la semiconducción. Aquí se describirán unos cuantos; otros, particularmente aquellos que interactúan con la luz, se analizarán en el capítulo 20.

Termistores La conductividad eléctrica depende de la temperatura. Los **termistores** utilizan esta relación para medir la temperatura. También se utilizan termistores en otros dispositivos, incluyendo alarmas contra incendio. Cuando se calienta el termistor, deja pasar a través de un circuito una corriente más grande, que activa la alarma.

Transductores de presión La estructura de bandas y la brecha de energía son función del espaciamiento entre átomos en un material. Cuando se aplica presión a un semiconductor, los átomos son forzados a acercarse, la banda de energía se reduce y la conductividad aumenta. Si se mide la conductividad, en consecuencia se puede calcular la presión que actúa sobre el material.

Rectificadores (dispositivos de unión *p-n*) Los **rectificadores** se producen uniendo un semiconductor tipo *n* con un semiconductor tipo *p*, formando una unión *p-n* (figura 18-25). Los electrones se concentran en la unión tipo *n* y los huecos en la unión tipo *p*. El desequilibrio eléctrico resultante crea un voltaje o un potencial de contacto a través de la unión.

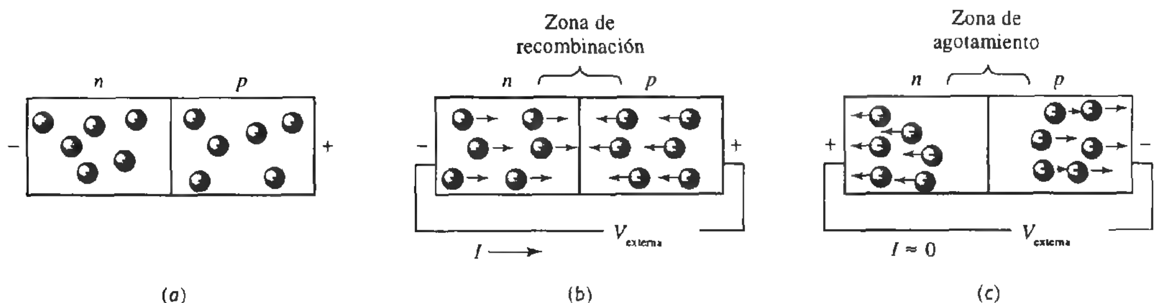


FIGURA 18-25 Comportamiento de un dispositivo de unión *p-n*: (a) Se provoca el equilibrio al concentrarse electrones del lado *n* y huecos del lado *p*, (b) una polarización positiva hará que fluya una corriente y (c) una polarización negativa no permitirá que fluya corriente.

Si en la unión *p-n* se aplica un voltaje externo, de manera que la terminal negativa esté del lado tipo *n*, los electrones y los huecos se moverán hacia la unión y finalmente se recombinarán. El movimiento de electrones y de huecos genera una corriente neta. Esto se conoce como **polarización directa** [figura 18-25(b)]. Si se incrementa la polarización directa, aumentará la corriente que pasa a través de la unión [figura 18-26(a)].

Sin embargo, si se invierte el voltaje aplicado creando una **polarización inversa**, tanto los huecos como los electrones se separan de la unión [figura 18-25(c)]. Sin portadores de carga en la zona de agotamiento, la unión se comporta como un aislante y casi no fluye corriente [figura 18-26(a)].

En vista de que la unión *p-n* permite el flujo de corriente sólo en una dirección, únicamente pasará la mitad de una corriente alterna, convirtiendo esta última en corriente directa [figura 18-26(b)]. Estas uniones se conocen como *diodos rectificadores*.

Típicamente, en el caso de polarización inversa se produce una pequeña fuga de corriente, debido al movimiento de electrones y huecos térmicamente activados. Sin embargo, cuando la

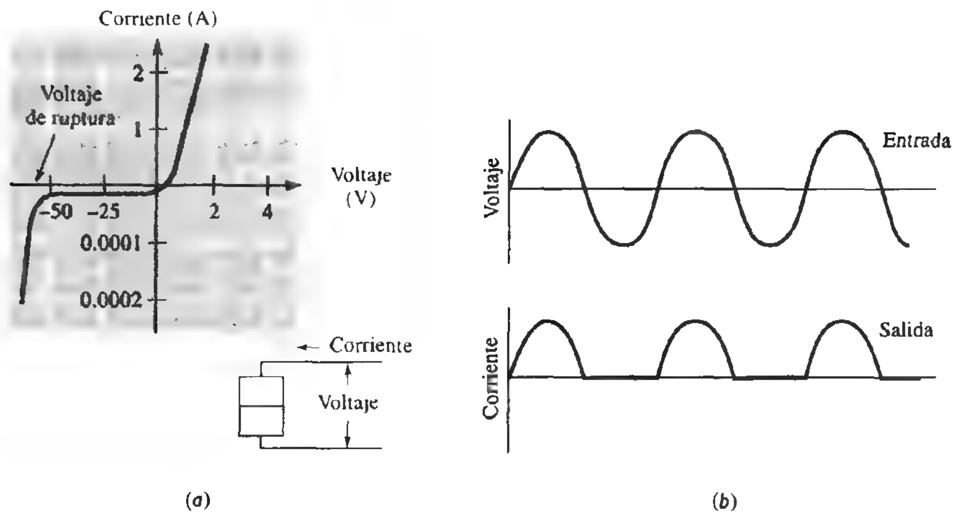


FIGURA 18-26 (a) Característica de corriente voltaje en una unión *p-n*. Note la diferencia de escalas en el primer y tercer cuadrante. (b) Si se aplica una señal alterna, ocurre una rectificación y sólo la mitad de la señal de entrada pasará a través del rectificador.

polarización inversa se hace demasiado grande, cualquier portador que llegue a fugarse a través de la barrera aislante de la unión se acelerará de manera importante, excitando otros portadores de carga y causando una corriente elevada en dirección inversa [figura 18-26(a)]. Se puede utilizar este fenómeno para diseñar dispositivos limitadores de voltaje. Al dopar y construir adecuadamente la unión *p-n*, se puede seleccionar el **voltaje de avalancha** o de ruptura. Cuando el voltaje en el circuito excede el voltaje de ruptura, fluirá una corriente elevada a través de la unión y será derivada del resto del circuito. Estos dispositivos, llamados *diodos Zener* se utilizan para proteger los circuitos contra altos voltajes accidentales.

Transistores de unión bipolar Un **transistor** se puede utilizar como interruptor o como amplificador. Un ejemplo es el *transistor de unión bipolar* (BJT), que se utiliza a menudo en unidades de procesamiento central de computadoras por su rápida respuesta a la conmutación. Un transistor de unión bipolar es un emparedado de materiales semiconductores ya sea *n-p-n* o *p-n-p*. En el transistor hay tres zonas: el emisor, la base y el colector. Igual que en la unión *p-n*, los electrones inicialmente están concentrados en el material tipo *n* y los huecos en el tipo *p*.

La figura 18-27 muestra un transistor *n-p-n* y su circuito eléctrico, tanto de manera esquemática como de la forma en que podría aparecer al estar implantado en un chip de silicio. La señal eléctrica a amplificar está conectada entre la base y el emisor, con un voltaje pequeño entre estas dos zonas. La salida del transistor o señal amplificada está conectada entre el emisor y el colector, y opera a un voltaje superior. El circuito está conectado de manera que se produce una polarización directa entre el emisor y la base (el voltaje positivo estará en la base tipo *p*), en tanto que se produce una polarización inversa entre la base y el colector (con el voltaje positivo en el colector tipo *n*). La polarización directa hace que los electrones salgan del emisor y entren en la base.

Los electrones y los huecos intentan recombinarse en la base; sin embargo, si la base es excepcionalmente delgada y con un dopado ligero, o si el tiempo de recombinación τ es largo,

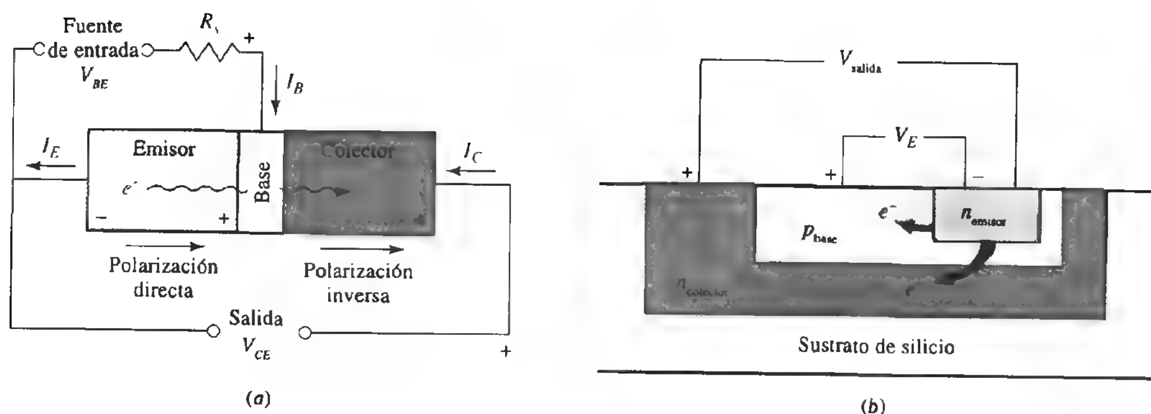


FIGURA 18-27 (a) Circuito para un transistor de unión bipolar *n-p-n*. La entrada crea una polarización directa y otra inversa que hace que los electrones se muevan alejándose del emisor, a través de la base y hacia el colector, creando una salida amplificada. (b) Esquema de la sección transversal del transistor.

casi todos los electrones pasan a través de la base y entran en el colector. La polarización inversa entre base y colector acelera los electrones a través del colector, completando el circuito, y se produce una señal de salida. La corriente a través del colector está dada por:

$$I_c = I_0 \exp\left(\frac{V_E}{B}\right), \tag{18-22}$$

donde I_0 y B son constantes y V_E es el voltaje entre el emisor y la base. Si se incrementa el voltaje de entrada V_E, se produce una corriente I_c muy grande.

Transistores de efecto de campo Un segundo tipo de transistor, utilizado con frecuencia para almacenar información en la memoria de las computadoras, es el *transistor de efecto de campo* (FET), que se comporta de una manera ligeramente distinta a los transistores de unión bipolar. La figura 18-28 muestra el ejemplo de un transistor de efecto de campo, de óxido metálico semiconductor (MOS), en el cual se forman dos regiones tipo *n*, dentro de un sustrato tipo *p*. Una de las regiones tipo *n* se conoce como fuente; la segunda se conoce como drenaje. Un tercer componente del transistor es un conductor, llamado compuerta, que está separado del semiconductor por una capa delgada aislante de SiO_2. Se aplica un potencial entre la compuerta y la fuente, quedando con carga positiva la región de la compuerta. El potencial atrae electrones hacia la compuerta, pero debido al sílice no pueden entrar en ella. La concentración de electrones por debajo de la compuerta hace que esta región se haga más conductora, por lo que un potencial grande entre la fuente y el drenaje permite que los electrones fluyan de la pimera hacia el segundo, produciendo una señal amplificada. Al modificar el voltaje de entrada entre compuerta y fuente, cambia el número de electrones en la trayectoria de conducción, cambiando también la señal de salida.

Los transistores de efecto de campo por lo general son menos costosos en su producción que los transistores de unión bipolar. Dado que los FET ocupan menos espacio, se prefieren en los circuitos integrados microelectrónicos, donde quizás existan 100,000 transistores en un solo chip de silicio.

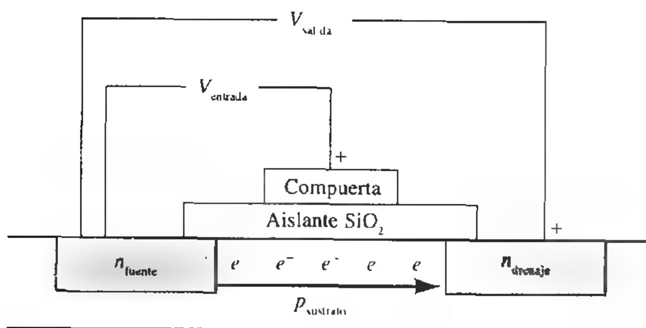


FIGURA 18-28 Transistor de efecto de campo semiconductor de óxido metálico *n-p-n*.

18-10 Manufactura y fabricación de dispositivos semiconductores

Con el propósito de producir componentes electrónicos que requieran de poca energía, operen con mucha rapidez y al mismo tiempo sean económicos, los circuitos integrados microelectrónicos formados en chips de silicio pueden contener hasta un millón de transistores u otros dispositivos, cada uno de ellos con una medida tan pequeña como 10^{-4} cm. Se requieren tecnologías especiales para producir estos circuitos. El punto de partida para los dispositivos más comunes es silicio puro monocristalino. Lc pasos descritos en la figura 18-29 resumen la producción de un transistor FET.

Aunque para la producción de circuitos integrados ya se utilizan muchos materiales y tecnologías exóticas, la siguiente generación de dispositivos semiconductores deberá ser más rápida. Se pueden acortar los tiempos de respuesta, si los dispositivos se hacen de menor tamaño, utilizando haces electrónicos o de rayos X en lugar de radiación ultravioleta para fotolitografía; si se producen mejores aislantes en las regiones de compuerta en los FET; si se fabrican chips tridimensionales con capas alternas de silicio y sílice o si se utilizan semiconductores como el GaAs, en el cual los electrones se mueven de dos a cinco veces más rápido que en dispositivos basados en silicio. Como se explica en el capítulo 20, los dispositivos semiconductores que utilizan la luz en vez de la electricidad pudieran producir computadoras y sistemas de comunicación aun más rápidos.

18-11 Aislantes y propiedades dieléctricas

En gran número de aplicaciones eléctricas y electrónicas son necesarios materiales para aislar un campo eléctrico de su entorno. Los aislantes eléctricos obviamente deben tener una conductividad muy baja, o alta resistividad, para impedir el flujo de corriente. Los aislantes se producen a partir de materiales cerámicos y poliméricos, en los cuales existe una gran brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción.

Sin embargo, no siempre es suficiente la alta resistividad eléctrica de estos materiales. Con altos voltajes puede ocurrir una ruptura catastrófica del aislante, igual que en los diodos *p-n* con polarización inversa grande, por lo que la corriente puede fluir. A fin de seleccionar adecuadamente un aislante, se debe comprender cómo el material almacena y conduce cargas eléctricas.

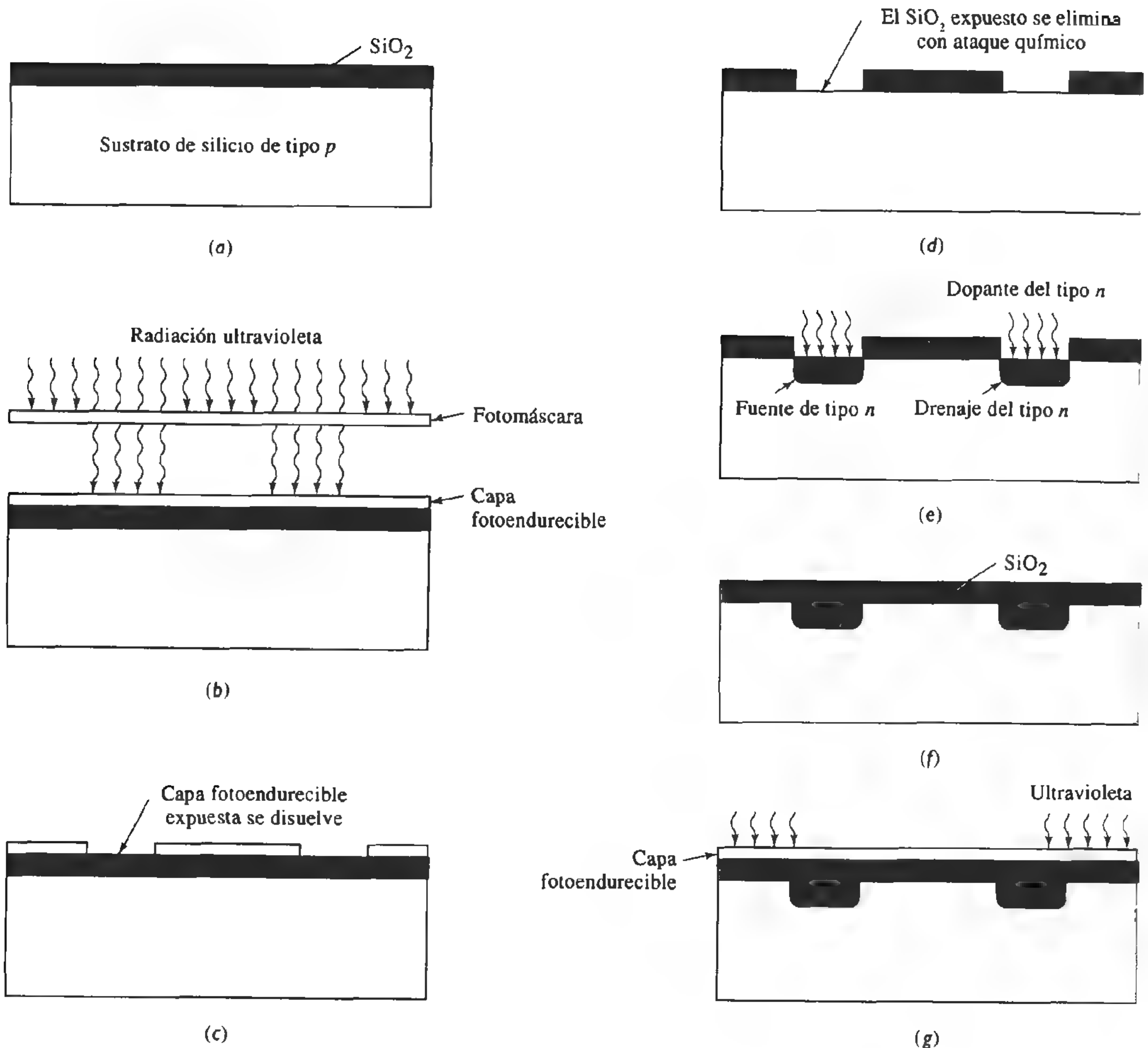


FIGURA 18-29 Producción de un dispositivo semiconductor FET: (a) Se oxidiza un sustrato de silicio tipo *p*. (b) Fotolitografía, una radiación ultravioleta que pasa a través de una fotomáscara expone una porción de la capa fotoendurecible. (c) La capa fotoendurecible expuesta se disuelve. (d) El sílice expuesto es eliminado por ataque químico. (e) Se introduce un dopante tipo *n* para producir fuente y drenaje. (f) El silicio de nuevo se oxidiza. (g) Se repite la fotolitografía para la introducción de otros componentes, incluyendo terminales eléctricas para el dispositivo.

Para ello, es necesario examinar el *comportamiento dieléctrico* de estos materiales. Al hacerlo, será posible encontrar que estos materiales poseen propiedades especiales, más allá de simplemente proporcionar aislamiento eléctrico; de hecho, se pueden utilizar como capacitores, para almacenar cargas eléctricas, o como transductores para crear o recibir información.

18-12 Dipolos y polarización

La aplicación de un campo eléctrico genera la formación y el movimiento de dipolos contenidos en el material. (Los *dipolos* son átomos o grupos de átomos que tienen carga desequilibrada). En un campo eléctrico aplicado, los dipolos se alinean causando *polarización*.

Dipolos Cuando se aplica un campo eléctrico a un material, se induce la creación de dipolos dentro de la estructura atómica o molecular, la cual se alinea en la dirección del campo. Además, cualquier dipolo permanente ya presente en el material se alinea con el campo y el material se polariza. La polarización P (C/m^2) es:

$$P = Zqd, \tag{18-23}$$

donde Z es el número de centros de carga desplazados por metro cúbico, q es la carga electrónica, y d es el desplazamiento entre los extremos positivo y negativo del dipolo. La polarización está causada por cuatro mecanismos: (1) la polarización electrónica, (2) la polarización iónica, (3) la polarización molecular y (4) las cargas espaciales (figura 18-30).

Polarización electrónica Cuando se aplica un campo eléctrico a un átomo, se distorsiona el arreglo electrónico y los elecrones se concentran del lado del núcleo cerca del extremo positivo del campo. El átomo actúa como un dipolo temporal inducido. Este efecto, que ocurre en todos los materiales es pequeño y temporal.

EJEMPLO 18-9

Suponga que el desplazamiento promedio de los electrones en relación con el núcleo en un átomo de cobre es 1×10^{-8} Å, cuando se le aplica un campo eléctrico a una placa de cobre. Calcule la polarización.

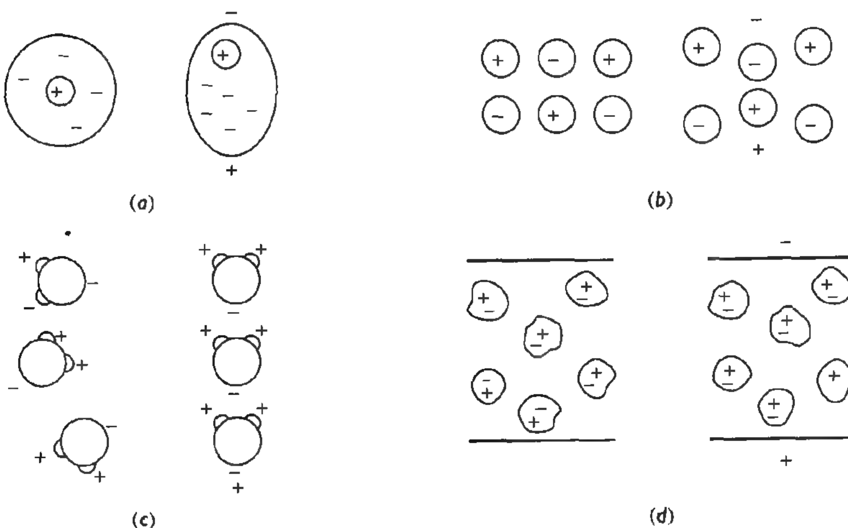


FIGURA 18-30 Mecanismos de polarización en los materiales: (a) Polarización electrónica, (b) polarización iónica, (c) polarización molecular y (d) cargas espaciales.

SOLUCIÓN

El número atómico del cobre es 29, por lo que en cada átomo de cobre hay 29 electrones. El parámetro de red del cobre es 3.6151 Å. Por tanto

$$Z = \frac{(4 \text{ átomos/celda})(29 \text{ electrones/átomo})}{(3.6151 \times 10^{-10}\text{ m})^3} = 2.46 \times 10^{30} \text{ electrones/m}^3$$

$$P = Zqd = \left(2.46 \times 10^{30} \frac{\text{electrones}}{\text{m}^3}\right)$$

$$\times \left(1.6 \times 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{electrón}}\right)(10^{-8}\text{ Å})(10^{-10}\text{ m/Å})$$

$$= 3.94 \times 10^{-7}\text{ C/m}^2$$

Polarización iónica Cuando un material enlazado iónicamente se coloca en un campo eléctrico, las uniones entre iones se deforman elásticamente. En consecuencia, la carga se redistribuye minúsculamente dentro del material. Los cationes y los aniones se acercan o se alejan dependiendo de la dirección del campo. Estos dipolos temporalmente inducidos causan polarización y también pueden modificar las dimensiones generales del material.

Polarización molecular Algunos materiales contienen dipolos naturales. Al aplicárseles un campo, los dipolos giran, hasta alinearse con el campo aplicado. Las moléculas de agua, que se muestran en la figura 18-30(c) representan un material que posee polarización molecular. Muchas moléculas orgánicas se comportan de manera similar, igual que una diversidad de aceites y ceras orgánicas.

En cierto número de materiales, los dipolos se mantienen alineados al eliminarse el campo eléctrico, causando una polarización permanente. El titanato de bario ($BaTiO_3$), un cerámico cristalino, tiene una estructura asimétrica a temperatura ambiente (figura 18-31). El ion de titanio fue apartado ligeramente del centro de la celda unitaria; por su parte, los iones de oxígeno

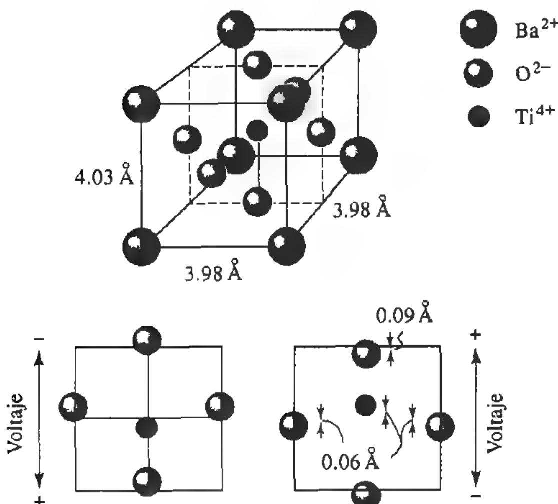


FIGURA 18-31 Estructura cristalina del titanato de bario $BaTiO_3$. Debido al desplazamiento de los iones O^{2-} y Ti^{4+} la celda unitaria es un dipolo permanente, produciendo excelente polarización.

fueron desplazados ligeramente en direcciones opuestas a sus posiciones centradas en las caras, haciendo que el cristal sea tetragonal y permanentemente polarizado. Cuando al titanato de bario se le aplica una corriente alterna, el ion de titanio se mueve hacia adelante y hacia atrás entre sus dos posiciones permisibles, para asegurarse que la polarización esté alineada con el campo. En este material, la polarización es altamente anisotrópica y el cristal debe quedar correctamente alineado con respecto al campo aplicado.

EJEMPLO 18-10

Calcule la polarización máxima por centímetro cúbico y la carga máxima que se puede almacenar por centímetro cuadrado del titanato de bario.

SOLUCIÓN

La fuerza de los dipolos es el producto de la carga, por la distancia entre cargas. En el $BaTiO_3$, la separación equivale a las distancias a las que los iones Ti^{4+} y O^{2-} fueron desplazados de los puntos normales en la red (figura 18-31). La carga de cada ion es el producto de q por el número de electrones excedentes o faltantes. Por lo que los momentos dipolares son:

$$Ti^{4+}: (1.6 \times 10^{-19})(4 \text{ electrones/ion})(0.06 \times 10^{-8} \text{ cm})$$
$$= 0.384 \times 10^{-27} \text{ C} \cdot \text{cm/ion}$$
$$O^{2-}_{(\text{superior})} (1.6 \times 10^{-19})(2 \text{ electrones/ion})(0.09 \times 10^{-8} \text{ cm})$$
$$= 0.288 \times 10^{-27} \text{ C} \cdot \text{cm/ion}$$
$$O^{2-}_{(\text{lateral})} (1.6 \times 10^{-19})(2 \text{ electrones/ion})(0.06 \times 10^{-8} \text{ cm})$$
$$= 0.192 \times 10^{-27} \text{ C} \cdot \text{cm/ion}$$

Cada ion de oxígeno está compartido con otra celda unitaria, por lo que el momento dipolar total en la celda unitaria es:

$$\text{Momento dipolar} = (1\ Ti^{4+}/\text{celda})(0.384 \times 10^{-27})$$
$$+ (1\ O^{2-} \text{ de la parte superior e inferior de la celda})(0.288 \times 10^{-27})$$
$$+ (2\ O^{2-} \text{ de los cuatro costados de la celda})(0.192 \times 10^{-27})$$
$$= 1.056 \times 10^{-27} \text{ C} \cdot \text{cm/celda}$$

La polarización por centímetro cúbico es:

$$P = \frac{1.056 \times 10^{-27} \text{ C} \cdot \text{cm/celda}}{(3.98 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 (4.03 \times 10^{-8} \text{ cm})}$$
$$= 1.65 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2$$

La carga total en un cristal de $BaTiO_3$ de 1×1 cm es:

$$Q = PA = (1.65 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2)(1 \text{ cm})^2$$
$$= 1.65 \times 10^{-5} \text{ C}$$

Cargas espaciales Se puede desarrollar una carga eléctrica en las interfases de un material, normalmente como resultado de la presencia de impurezas. La carga se mueve sobre la

superficie cuando el material se coloca en un campo eléctrico. Este tipo de polarización no es un factor de importancia en la mayor parte de los dieléctricos comunes.

18-13 Propiedades dieléctricas y su control

Se examinarán diversas aplicaciones de dieléctricos en las secciones que siguen. Sin embargo, primero se deben definir algunas de las características dieléctricas importantes y examinar cómo se afectan estas características por las condiciones de servicio.

Constante dieléctrica Cuando se aplica un voltaje a dos materiales conductores separados uno del otro por un vacío (figura 18-32) es de esperarse que no haya flujo de corriente. En vez de ello, la carga eléctrica producida por el voltaje se mantiene almacenada en el circuito. La magnitud de la carga que se puede almacenar entre los conductores se conoce como la capacitancia C y está relacionada con el voltaje aplicado por

$$Q = CV, \tag{18-24}$$

donde V es el voltaje a través de los conductores y Q es la carga almacenada en coulombs. La unidad de capacitancia es el coulombs/volt o farad (F).

La capacitancia depende del material existente entre los conductores, el tamaño, la forma de los mismos y su separación. En el caso de lo mostrado en la figura 18-32, la capacitancia en el vacío está dada por:

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \tag{18-25}$$

donde A es el área de cada conductor y d es la distancia entre placas. La constante ε_0 es la **permisividad** de un vacío y es de 8.85×10^{-12} F/m u 8.85×10^{-14} F/cm.

Cuando un material dieléctrico remplaza el vacío entre los conductores, puede presentarse la polarización en el dieléctrico, permitiendo que se almacenen cargas adicionales [figura

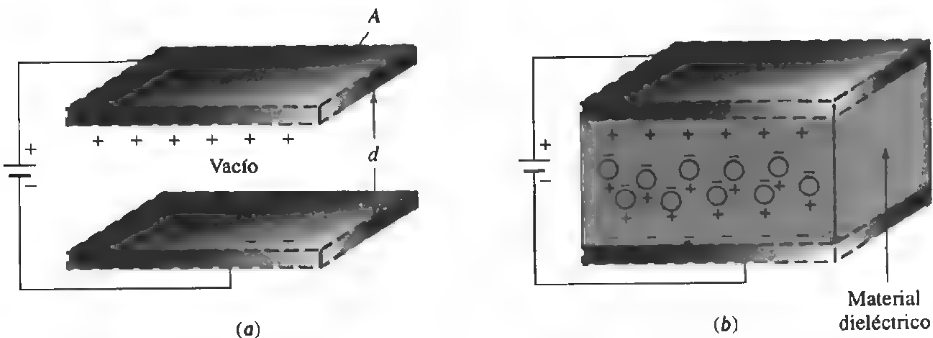


FIGURA 18-32 Puede almacenarse una carga en las placas conductoras en el vacío (a), sin embargo, al colocar entre las placas un dieléctrico (b), éste se polariza, almacenándose una carga adicional. (a) Muestra un total de 12 unidades de carga y (b) muestra un total de 22 unidades.

18-32(b)]. La capacidad de los dipolos en el dieléctrico para polarizarse y almacenar carga está reflejada por la permisividad ε, que es una propiedad del material dieléctrico. Ahora la capacitancia está dada por:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \qquad (18\text{-}26)$$

Normalmente se describe la capacidad de un material para polarizarse y almacenar carga eléctrica mediante la permisividad relativa o **constante dieléctrica** κ, que simplemente es la relación de la permisividad del material con la permisividad en el vacío:

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \qquad (18\text{-}27)$$

La constante dieléctrica κ es la manera normal de describir la propiedad de un material para almacenar carga.

La constante dieléctrica, según se podía esperar, está relacionada con la polarización que puede alcanzarse dentro del material:

$$P = (\kappa - 1)\varepsilon_0 \xi, \qquad (18\text{-}28)$$

donde ξ es la resistencia del campo eléctrico (V/m). Para materiales que se polarizan con facilidad, la constante dieléctrica y la capacitancia son grandes y, por tanto, se puede almacenar gran cantidad de carga. Además, la ecuación 18-28 sugiere que al incrementarse el voltaje (expresado por la fuerza del campo eléctrico) la polarización crece, por lo menos hasta que todos los dipolos queden alineados.

Resistencia dieléctrica Desafortunadamente, si el voltaje es demasiado elevado, o si la separación entre conductores es muy pequeña, el dispositivo dieléctrico se destruye, se descarga y la carga eléctrica se pierde. La **resistencia dieléctrica** es el campo dieléctrico máximo ξ que puede mantener un material dieléctrico entre conductores. La resistencia dieléctrica por lo tanto fija el límite superior, tanto para C como para Q:

$$\text{Resistencia dieléctrica} = \xi_{\text{máx}} = \left(\frac{V}{d}\right)_{\text{máx}} \qquad (18\text{-}29)$$

A fin de construir un dispositivo de pequeñas dimensiones, capaz de almacenar cargas grandes en un campo intenso, se deben seleccionar materiales que tengan a la vez alta resistencia dieléctrica y alta constante dieléctrica. En la tabla 18-9 se muestran las resistencias y las constantes dieléctricas de materiales típicos.

Conductividad eléctrica Para que el dieléctrico almacene energía, se debe impedir que los portadores de carga como iones y electrones se muevan de un conductor al otro a través del material. En consecuencia, los materiales dieléctricos tienen siempre una resistividad eléctrica muy alta, según se observa en la tabla 18-9. Los materiales cerámicos y poliméricos que normalmente tienen resistividades eléctricas por encima de 10^{11} ohms · cm se utilizan como dieléctricos.

Efecto de la estructura del material La polarización y, por tanto, la capacidad del material para almacenar cargas, está íntimamente relacionada con su estructura. El material deberá poseer dipolos permanentes que se muevan con facilidad en un campo eléctrico y aún así producir constantes dieléctricas altas. La polarización molecular se efectúa con facilidad en el

TABLA 18-9 Propiedades de materiales dieléctricos seleccionados

Material	Constante dieléctrica (a 60 Hz)	(a 10^6 Hz)	Resistencia dieléctrica (10^6 V/m)	tan de ? (a 10^6 Hz)	Resistividad (ohms·cm)
Poliestireno	2.3	2.3	20	0.0002	10^{18}
Teflón	2.1	2.1	20	0.00007	10^{18}
Poliestireno	2.5	2.5	20	0.0002	10^{18}
PVC	3.5	3.2	40	0.05	10^{12}
Nylon	4.0	3.6	20	0.04	10^{15}
Hule	4.0	3.2	24		
Fenólicos	7.0	4.9	12	0.05	10^{12}
Epoxi	4.0	3.6	18		10^{15}
Parafina		2.3	10		10^{13}–10^{19}
Sílice fundida	3.8	3.8	10	0.00004	10^{11}–10^{12}
Vidrio de sosa y cal	7.0	7.0	10	0.009	10^{15}
Al_2O_3	9.0	6.5	6	0.001	10^{11}–10^{13}
TiO_2		14-110	8	0.0002	10^{13}–10^{18}
Mica		7.0	40		10^{13}
$BaTiO_3$		3000.0	12		10^{8}–10^{15}
Agua		78.3			10^{14}

agua, en los líquidos orgánicos, los aceites y las ceras, porque las moléculas que los conforman son móviles y responden con rapidez a la aplicación de un campo eléctrico.

En las cadenas de polímeros amorfos los segmentos tienen la movilidad suficiente para polarizarse y, dado que son sólidos, se pueden usar fácilmente para fabricar dispositivos eléctricos. Las cadenas con estructuras más rígidas, como los polímeros vítreos o cristalinos son menos móviles, y tienen constantes y resistencias dieléctricas menores que las de polímeros amorfos. Éstos, cuando tienen cadenas asimétricas poseen una constante dieléctrica más elevada, aunque las cadenas no se alineen con facilidad, ya que la resistencia de cada dipolo molecular es mayor. Por lo que el cloruro de polivinilo y el poliestireno tienen constantes dieléctricas superiores a las del polietileno.

Los vidrios cerámicos y las estructuras amorfas permiten algún movimiento de los segmentos de la estructura vítrea. En los cerámicos cristalinos la polarización electrónica y la iónica también proporcionan constantes dieléctricas de un mismo orden de magnitud que los materiales poliméricos. Sin embargo, ciertos cerámicos, como el titanato de bario ($BaTiO_3$) tienen constantes dieléctricas excepcionalmente elevadas por la polarización molecular causada por una estructura asimétrica de la celda unitaria, como fue anteriormente descrito.

También son vitales las imperfecciones en la estructura. Frecuentemente, la ruptura de un dieléctrico se debe al flujo de corriente a través del material siguiendo grietas, impurezas en bordes de grano o humedad.

Factores de disipación y de pérdidas dieléctricas Cuando se aplica una corriente alterna a un dieléctrico perfecto, la corriente adelantará al voltaje en 90°. Sin embargo, debido a las pérdidas, la corriente adelanta al voltaje en sólo 90° – δ, siendo δ, el ángulo de pérdida dieléctrica. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase en el ángulo de pérdida dieléctrica,

se pierde energía o potencia eléctrica, generalmente en forma de calor. El factor de disipación está dado por:

$$\text{Factor de disipación} = \tan \delta, \tag{18-30}$$

El factor de pérdida dieléctrica es:

$$\text{Factor de pérdida dieléctrica} = \kappa \tan \delta \tag{18-31}$$

La potencia total perdida P_L, está relacionada con el factor de disipación, con la constante dieléctrica, el campo eléctrico, la frecuencia y el volumen del material dieléctrico,

$$P_L = 5.556 \times 10^{-11}\ \kappa \tan \delta\xi^2 f v, \tag{18-32}$$

donde el campo eléctrico está dado en volts por metro, la frecuencia f en Hertz, el volumen v en metros cúbicos y la pérdida de energía en wats. Se puede minimizar el calentamiento, incluso con una constante dieléctrica grande, si se selecciona un material con un ángulo de pérdida pequeño.

Frecuencia Los materiales dieléctricos se utilizan frecuentemente en circuitos de corriente alterna y los dipolos por lo tanto deben cambiar de dirección generalmente a alta frecuencia. Cuando la reorientación de los dipolos es difícil ocurre la *fricción dipolar*, causando pérdidas de energía. La pérdida más grande se presenta en aquellas frecuencias en las cuales los dipolos pueden ser reorientados casi totalmente (figura 18-33).

Debido a las pérdidas en el dieléctrico, la constante dieléctrica y la polarización dependen de la frecuencia (figura 18-33). A frecuencias superiores a aproximadamente 10^{16} Hz, ninguno de los dipolos se mueve y no hay polarización. Por debajo de 10^{16} Hz, hay polarización electrónica, ya que no es necesario ningún reacomodo de átomos. Para frecuencias por debajo de aproximadamente 10^{13} Hz, la polarización iónica también ocurre; sólo se requiere una simple distorsión elástica de las uniones entre iones. Sin embargo, la polarización molecular sólo ocurrirá a baja frecuencia, ya que los átomos o los grupos de átomos se deben reacomodar totalmente. La polarización máxima ocurre a bajas frecuencias, donde son posibles los tres tipos de polarización.

La estructura también influye sobre el efecto de la frecuencia. Los gases y los líquidos se polarizan a frecuencias superiores a los sólidos. Los polímeros y los cerámicos amorfos se polarizan a frecuencias superiores que los cristalinos. Los polímeros con voluminosos grupos

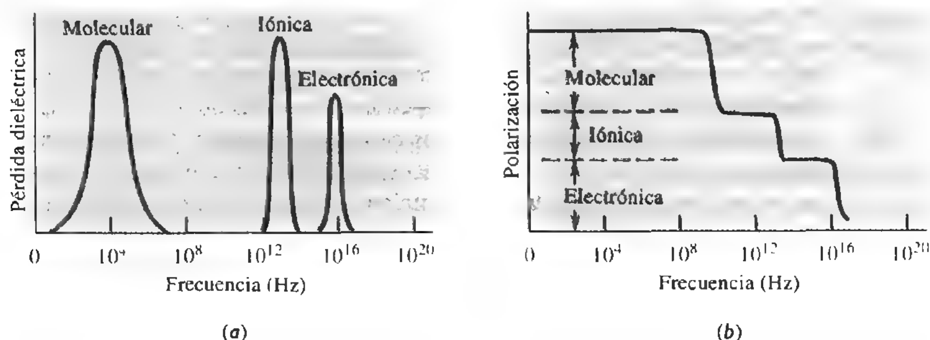


FIGURA 18-33 Efecto de la frecuencia sobre las propiedades dieléctricas: (a) La pérdida dieléctrica es la más grande a las frecuencias en las cuales una de las contribuciones para lograr la polarización se pierde. (b) La polarización total depende del número de mecanismos que puedan estar activos. A bajas frecuencias, pueden ocurrir todos los tipos de polarización.

asimétricos unidos a la cadena se polarizan sólo a bajas frecuencias. Así, el polietileno y el politetracloroetileno (teflón) tienen la misma constante dieléctrica a prácticamente todas las frecuencias, pero en el cloruro de polivinilo la constante dieléctrica se reduce conforme la frecuencia aumenta.

Es posible seleccionar intencionalmente una frecuencia de manera tal que los materiales con dipolos permanentes tengan una pérdida dieléctrica alta y los materiales que se polarizan sólo mediante contribuciones electrónicas e iónicas tengan bajas pérdidas dieléctricas. En consecuencia, los materiales de dipolos permanentes se calentarán y los demás se conservarán fríos. Para el curado de muchos adhesivos poliméricos se utilizan hornos de microondas. Los materiales a unirse, incluyendo metales, tienen un bajo factor de pérdida, en tanto el adhesivo tiene un factor de pérdida alto. El calor producido en el adhesivo, debido a las pérdidas dieléctricas, inicia la reacción termoestable.

18-14 Propiedades dieléctricas y capacitores

Los **capacitores** se utilizan para almacenar la carga recibida de un circuito. Este dispositivo puede atenuar oscilaciones en la señal, acumular carga para evitar daños al resto del circuito, almacenar carga para distribución posterior e incluso cambiar la frecuencia de la señal eléctrica. Los capacitores están diseñados de manera que la carga se almacene en un material polarizado entre dos conductores, según se describe en la figura 18-32. Como se vio anteriormente, la carga que se puede almacenar dependerá de la capacitancia, que a su vez depende del diseño del capacitor y del dieléctrico utilizado. El material entre los conductores debe polarizarse con facilidad, para que la constante dieléctrica sea alta y, al mismo tiempo, tenga una resistividad eléctrica elevada, para impedir que la carga pase de una placa a la otra. A fin de poder fabricarlo lo más pequeño posible y que al mismo tiempo pueda operar altos voltajes, su resistencia dieléctrica deberá ser alta. El factor de pérdidas dieléctricas deberá ser pequeño, para minimizar el calentamiento.

El capacitor en forma de disco de la figura 18-34(a), es del tipo común de placas paralelas, pero, desde un punto de vista práctico, sólo puede almacenar una carga limitada. Una forma de mejorar su rendimiento es incrementando el número de placas, según se puede observar en la figura 18-34(b). Para un capacitor que contenga n placas conductoras paralelas, la capacitancia es:

$$C = \varepsilon_0 \kappa (n - 1) \frac{A}{d} \tag{18-33}$$

Para que un capacitor pueda almacenar mayores cantidades de carga eléctrica, se pueden usar muchas placas grandes con una pequeña separación entre ellas; también se logra con una constante dieléctrica elevada y una resistencia eléctrica alta.

EJEMPLO 18-11 Diseño de un capacitor de placas paralelas

Utilizando mica, diseñe un capacitor de placas paralelas que tenga una capacitancia de 0.0252 μF. Sólo es posible obtener mica con un espesor de 0.0001 de pulgada.

SOLUCIÓN

De la tabla 18-9, las propiedades típicas de la mica indican un $\kappa = 7$ y una resistencia dieléctrica de 40×10^6 V/m. El espesor de la mica es 0.0001 de pulgada = 0.000254 cm. Debemos especifi-

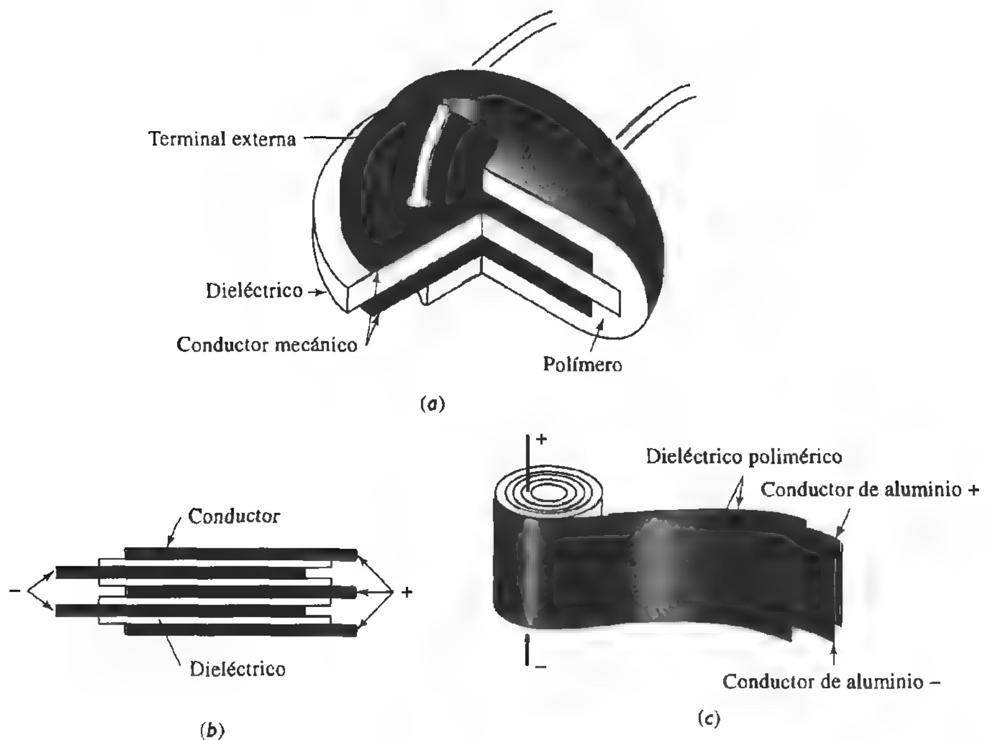


FIGURA 18-34 Ejemplos de capacitores: (a) Capacitor en forma de disco, (b) capacitor de múltiples placas conductoras en paralelo y (c) capacitor en tubo.

car el tamaño y el número de las placas a usar en el capacitor. De la ecuación 18-33 se tiene que:

$$C = \varepsilon_0 \kappa (A/d)(n-1) = 0.0252 \times 10^{-6}\ \text{F}$$

$$A(n-1) = \frac{Cd}{\varepsilon_0 \kappa} = \frac{(0.0252 \times 10^{-6}\ \text{F})(0.000254\ \text{cm})}{(8.85 \times 10^{-14}\ \text{F/cm})(7)}$$

$$A(n-1) = 10.3\ \text{cm}^2$$

Si utilizamos una sola capa de dieléctrico, el número de placas conductoras n es 2 y la superficie de las placas deberá ser:

$$A = \frac{10.3}{(2-1)} = 10.3\ \text{cm}^2$$

Otras combinaciones, suponiendo una placa conductora cuadrada, incluyen las que se dan en la tabla siguiente.

Capas de dieléctrico	Placas conductoras	Área	Dimensiones
1	2	10.30	3.21 cm × 3.21 cm
2	3	5.15	2.27 cm × 2.27 cm
3	4	3.43	1.85 cm × 1.85 cm
4	5	2.58	1.60 cm × 1.60 cm
5	6	2.06	1.44 cm × 1.44 cm

También se puede pensar en otras formas de capacitores o más placas. Utilizando cinco capas de dieléctrico en vez de simplemente una, el dispositivo se puede hacer mucho más compacto.

Aún así, se debe limitar el voltaje aplicado entre cualquier par de conductores. Dado que la resistencia dieléctrica es 40×10^6 V/m:

$$\frac{V}{d} = \frac{V}{(0.0001 \text{ plg})(0.0254 \text{ m/plg})} = 40 \times 10^6 \text{ V/m}$$

$$V_{\text{máx}} = (40 \times 10)(0.0001)(0.0254) = 101.6 \text{ V}$$

18-15 Propiedades dieléctricas y aislantes eléctricos

Los materiales utilizados para aislar un campo eléctrico de su entorno también deben ser dieléctricos. Los aislantes eléctricos poseen alta resistividad eléctrica, alta resistencia dieléctrica y bajo factor de pérdida. Sin embargo, para los aislantes no es necesaria una constante dieléctrica alta y, de hecho, incluso puede resultar indeseable. La mayoría de los materiales poliméricos y cerámicos, incluyendo el vidrio, satisfacen algunos o todos estos requisitos.

Una resistividad eléctrica elevada impide fugas de corriente; una resistencia dieléctrica alta impide la ruptura catastrófica del aislante a altos voltajes. El aislante tendrá fallas internas si existen impurezas que provoquen niveles donadores o aceptantes que permitan a los electrones excitarse y saltar hacia la banda de conducción. La falla externa es causada por arco eléctrico a lo largo de la superficie del aislante, o bien a través de porosidad interconectada dentro del cuerpo aislante. En particular, la humedad absorbida sobre la superficie de los aislantes cerámicos presenta un problema: la vitrificación de la superficie sella la porosidad, reduciendo el efecto de los contaminantes superficiales.

Una constante dieléctrica pequeña impide la polarización, por lo que no se almacena carga localmente en el aislante. Para los aislantes es deseable una constante dieléctrica baja y para los capacitores se requieren constantes dieléctricas elevadas.

18-16 Piezoelectricidad y electrostricción

Al aplicarse un campo eléctrico, la polarización puede modificar las dimensiones del material, efecto que se conoce como **electrostricción**. Esto pudiera ocurrir como resultado de la actuación de los átomos como partículas en forma oval en vez de esférica, o por cambios en la longitud de los enlaces entre iones o por distorsión debida a la orientación de los dipolos permanentes del material.

Sin embargo, ciertos materiales dieléctricos muestran una propiedad adicional. Cuando se les impone un cambio dimensional en el dieléctrico, ocurre polarización, creándose un voltaje o un campo (figura 18-35). Los materiales dieléctricos que exhiben este comportamiento reversible son **piezoeléctricos**. El cuarzo, el titanato de bario y una solución sólida de $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ (o PZT), y productos cerámicos más complejos como el (Pb, La)-(Ti, Zr)O_3 (o PLTZ) están permanentemente polarizados y presentan este comportamiento. Se pueden describir las dos reacciones que ocurren en los piezoeléctricos de la siguiente forma:

Campo producido por esfuerzo = $\xi = g\sigma$ (18-34)

Deformación producida por el campo = $\varepsilon = d\xi$ (18-35)

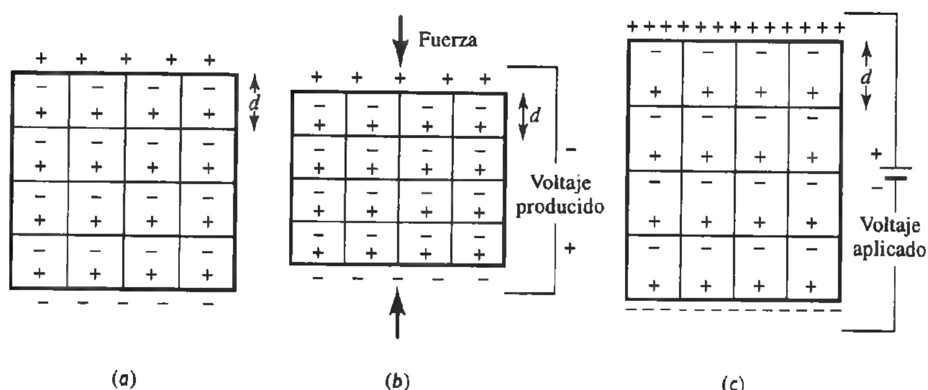


FIGURA 18-35 Efecto piezoeléctrico: (a) Los cristales piezoeléctricos presentan una diferencia de carga debido a los dipolos permanentes. (b) Una fuerza de compresión reduce la distancia entre centros de carga, cambiando la polarización e introduciendo un voltaje. (c) Un voltaje cambia la distancia entre centros de carga, generando una modificación de las dimensiones.

donde ξ es el campo eléctrico (V/m), σ es el esfuerzo aplicado (Pa), ε es la deformación, y g y d son constantes. En la tabla 18-10 se dan valores típicos para d. La constante g está relacionada con d a través del módulo de elasticidad E:

$$E = \frac{1}{gd} \tag{18-36}$$

El efecto piezoeléctrico es utilizado en los **transductores**, que convierten ondas acústicas (sonido) en campos eléctricos, o campos eléctricos en ondas acústicas. El sonido, de alguna frecuencia en particular, produce una deformación en un material piezoeléctrico. Los cambios de dimensión polarizan el cristal, creando un campo eléctrico. A su vez, el campo eléctrico se transmite a un segundo cristal piezoeléctrico. Aquí, el campo eléctrico provoca cambios de dimensión en el segundo cristal; estas modificaciones producen una onda acústica amplificada. Esta descripción explica el funcionamiento del teléfono. Se utilizan transductores electromecánicos similares para reproductores de discos estereofónicos y otros dispositivos de audio.

En algunos materiales, el cambio en la temperatura produce también una distorsión de la celda unitaria, causando polarización y creando un voltaje. Estos materiales **piroeléctricos** pueden ser utilizados en dispositivos detectores de calor.

TABLA 18-10 Constante piezoeléctrica *d* para materiales seleccionados

Material	Constante piezoeléctrica *d* (C/Pa · m² = m/V)
Cuarzo	2.3×10^{-12}
$BaTiO_3$	100×10^{-12}
$PbZrTiO_6$	250×10^{-12}
$PbNb_2O_6$	80×10^{-12}

EJEMPLO 18-12 **Diseño de un dispositivo limitador de presión**

Se desea montar una oblea de titanato de bario de 0.01 pulgadas de espesor en el extremo de una sonda de 0.1 pulgadas de diámetro. Cuando una fuerza mayor a 50 lb actúe sobre la oblea, debe activarse el circuito eléctrico para detener la aplicación de dicha fuerza. Diseñe este sistema. Suponga que el módulo de elasticidad del titanato de bario es 10×10^6 psi.

SOLUCIÓN

Un método sería aprovechar el comportamiento piezoeléctrico del titanato de bario. La fuerza aplicada deforma el cristal produciendo un voltaje. Se puede diseñar el circuito eléctrico, para que se active cuando se alcance un voltaje crítico (correspondiendo a una fuerza de 50 libras). El esfuerzo máximo es:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{50 \text{ lb}}{(\pi/4)(0.1)^2} = 6366 \text{ psi} = 43.89 \text{ MPa}$$

Dado que $E = 10 \times 10^6$ psi $= 6.895 \times 10^4$ MPa, la deformación es:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{43.89}{6.895 \times 10^4} = 6.37 \times 10^{-4} \text{ m/m}$$

De la tabla 18-10, $d = 100 \times 10^{-12}$ m/V:

$$\xi = \frac{\varepsilon}{d} = \frac{6.37 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-12}} = 6.37 \times 10^6 \text{ V/m}$$

$V = (\xi)(\text{espesor}) = (6.37 \times 10^6 \text{ V/m})(0.01 \text{ plg})(0.0254 \text{ m/plg})$
N = 1617 V.

Por tanto, se deberá diseñar un circuito eléctrico que se active cuando el voltaje llegue a 1617 V.

18-17 Ferroelectricidad

La presencia de polarización en un material después de que se retira el campo eléctrico se puede explicar en función de una alineación residual de dipolos permanentes. De nuevo un ejemplo excelente es el titanato de bario. Los materiales que retienen una polarización neta, una vez retirado el campo, se conocen como **ferroeléctricos**.

En los materiales ferroeléctricos la orientación de un dipolo influye sobre los dipolos que lo rodean, para que tengan una alineación idéntica. Es posible examinar este comportamiento al describir el efecto de un campo eléctrico en la polarización (figura 18-36).

Se toma un cristal cuyos dipolos estén orientados de manera aleatoria, de tal forma que no exista ninguna polarización neta. Al aplicar un campo, los dipolos empiezan a alinearse con dicho campo (puntos 1 a 3 en la figura 18-36). Finalmente, el campo alinea todos los dipolos y se obtiene la polarización máxima o de saturación P_s (punto 3). Cuando posteriormente se retira el campo, queda una polarización remanente P_r (punto 4), debido al acoplamiento ente dipolos, el material ha quedado permanentemente polarizado. La capacidad de mantener la polarización permite al material ferroeléctrico mantener y conservar información, lo que hace a este material útil en circuitos de computación.

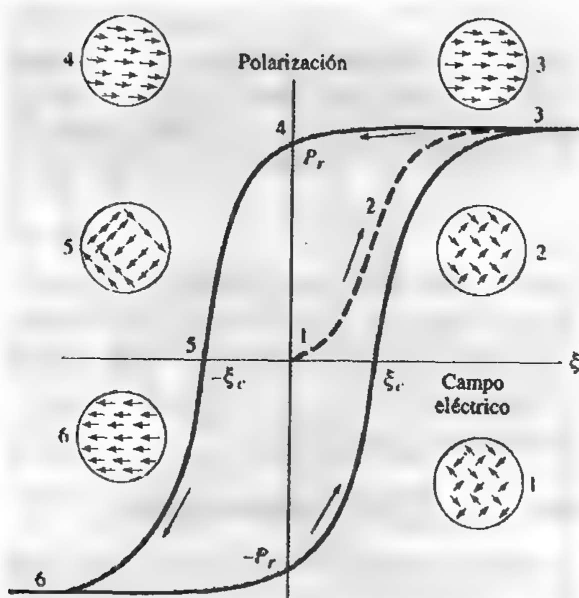


FIGURA 18-36 El lazo de histérisis ferroeléctrico, mostrando la influencia del campo eléctrico sobre la polarización y sobre la alineación de los dipolos.

Cuando se aplica un campo en dirección opuesta, los dipolos deben invertirse. Para eliminar la polarización y distribuir los dipolos de manera aleatoria debe aplicarse un campo coercitivo ξ_c (punto 5). Si el campo inverso se incrementa aún más, ocurrirá saturación con polarización opuesta (punto 6). Conforme se siga alternando el campo se describirá un **lazo de histéresis,** el cual muestra cómo varía la polarización del ferroeléctrico en función del campo. El área contenida dentro del lazo está relacionada con la energía requerida para hacer que la polarización cambie de una dirección a otra.

Por encima de la **temperatura de Curie** crítica, el comportamiento dieléctrico y, en consecuencia, el comportamiento ferroeléctrico se pierden (figura 18-37). En algunos materiales, como en el titanato de bario, la temperatura de Curie corresponde a un cambio en la estructura

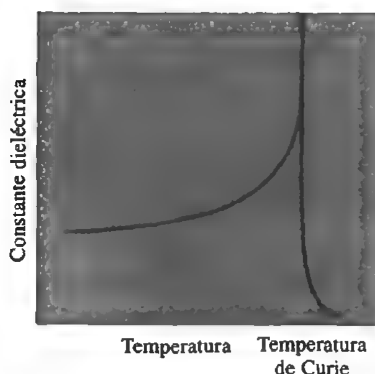


FIGURA 18-37 Efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del titanato de bario. Por encima de la temperatura de Curie, se pierde la polarización molecular debido a un cambio en la estructura cristalina y el titanato de bario deja de ser ferroeléctrico.

cristalina: desde una disposición estructural tetragonal distorsionada como en la figura 18-31, hacia una celda unitaria normal perovskita cúbica [figura 14-1(a)]. En consecuencia, en cada celda unitaria ya no existen más dipolos permanentes.

RESUMEN

- La conductividad eléctrica de los materiales abarca un rango enorme, prácticamente 25 órdenes de magnitud entre los metales y los cerámicos o polímeros aislantes. Las propiedades eléctricas dependen principalmente de la estructura electrónica del material, es decir de la facilidad con que se pueden excitar los electrones de sus enlaces para transferir su carga eléctrica. La estructura en bandas ayuda a explicar el comportamiento de los conductores, semiconductores y aislantes.
- Dado que los metales tienen bandas de valencia sin ocupar, se requiere poca energía para excitar sus electrones; en consecuencia, las conductividades eléctricas son elevadas. La conductividad eléctrica se reduce al incrementarse la temperatura o el número de defectos de red. Los átomos en solución sólida y los precipitados coherentes generan una reducción de mayor importancia; precipitados no coherentes, bordes de grano y dislocaciones tienen un efecto menos pronunciado.
- En los materiales iónicos, la carga eléctrica es transportada por iones; las altas temperaturas provocan tasas elevadas de difusión lo cual resulta en una mejor conductividad.
- Aunque la conductividad eléctrica en los polímeros normalmente es muy baja, unos cuantos de ellos tienen inherente buena conductividad; otros pueden obtener esta propiedad mediante rellenos o fibras de otros materiales.
- Por debajo de una temperatura crítica, los materiales superconductores (incluyendo ciertos metales, compuestos intermetálicos y productos cerámicos) transfieren carga eléctrica sin resistencia. Se requiere helio líquido (4 K) para enfriar la mayor parte de los materiales por debajo de su temperatura crítica, aunque algunos cerámicos solamente necesitan ser enfriados a temperaturas de nitrógeno líquido (77 K).
- La brecha de energía para los semiconductores intrínsecos es pequeña, causando conductividades moderadas si se introduce suficiente energía. Sin embargo, al introducir elementos de contaminación o dopantes para formar semiconductores extrínsecos, se reduce la necesidad de energía y se puede conseguir que la conductividad eléctrica sea casi totalmente constante en todo un rango de temperaturas. Esto permite el uso de semiconductores en dispositivos electrónicos como diodos, transistores y circuitos integrados. En los semiconductores, el aumento de la temperatura o del número de defectos de red incrementa la conductividad eléctrica.
- Los aislantes eléctricos, que son la mayoría de los materiales cerámicos y poliméricos tienen una brecha de energía grande y su conductividad es muy baja. El rendimiento de los aislantes también depende de sus propiedades dieléctricas, incluyendo alta resistencia y baja constante. Las propiedades dieléctricas de estos materiales, incluyendo su capacidad para polarizarse, también propician un comportamiento especial, por ejemplo, capacitores que almacenan energía eléctrica y materiales piezoeléctricos, cuyas dimensiones están relacionadas con el voltaje aplicado.

GLOSARIO

Agotamiento de donadores Estado en el que todos los niveles donadores extrínsecos de un semiconductor tipo *n* están ocupados.

Banda de conducción Niveles de energía no ocupados hacia los cuales pueden saltar los electrones excitados para proporcionar conductividad.

Banda de valencia Niveles de energía ocupados por electrones en sus estados energéticos más bajos.

Brecha de energía Cantidad de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la inferior de la banda de conducción, que debe obtener un portador de carga antes de que pueda transferirla.

Campo eléctrico Gradiente de voltaje o volts por unidad de longitud.

Capacitor Dispositivo eléctrico capaz de almacenar una carga, construido por capas alternas de un dieléctrico y un conductor.

Constante dieléctrica Relación de la permisividad de un material con la permisividad del vacío, describiendo así la capacidad relativa de un material de polarizarse y almacenar una carga.

Densidad de corriente Flujo de electrones a través de una sección transversal dada.

Diodo Zener Dispositivo de unión *p-n* el cual, con una polarización inversa muy grande, hace que fluya la corriente.

Dopado Adición de cantidades controladas de impureza para incrementar el número de portadores de carga en un semiconductor.

Electrostricción Cambio de dimensiones de un material cuando actuá sobre él un campo eléctrico.

Ferroelectricidad Alineación de dominios, de manera tal que queda como remanente una polarización neta, después de eliminar el campo eléctrico.

Hibridación Estado en el que las bandas de valencia y de conducción se mantienen separadas por una brecha de energía, resultando en el comportamiento semiconductor del silicio y del germanio.

Huecos Niveles de energía sin ocupar en la banda de valencia. Dado que los electrones se mueven para llenarlos, los huecos se trasladan, produciendo una corriente.

Lazo de histérisis Línea trazada por la polarización al alternarse un campo eléctrico. Un lazo similar ocurre en materiales magnéticos.

Movilidad Facilidad con la cual un portador de carga se mueve a través de un material.

Pérdidas en el dieléctrico Fracción de la energía que se pierde cada vez que se invierte un campo eléctrico en un material.

Permisividad Capacidad de un material de polarizarse y almacenar una carga en su interior.

Piezoelectricidad Capacidad de algunos materiales para modificar sus dimensiones ante un cambio en el campo eléctrico; al mismo tiempo, el cambio de dimensiones producirá otro campo eléctrico.

Piroelectricidad Capacidad de un material para polarizarse y producir un voltaje debido a cambios en los colores asociados con cambios en la temperatura.

Polarización Alineación de dipolos de tal manera que se pueda almacenar permanentemente una carga.

Polarización directa Conexión de un dispositivo de unión de tal manera que los huecos y electrones fluyan hacia la unión para producir un flujo neto de corriente.

Polarización inversa Conexión de un dispositivo de unión de manera que los huecos y los electrones fluyan alejándose de la unión, impidiendo un flujo neto de corriente.

Rectificadores Dispositivos de unión *p-n* que permiten el flujo de la corriente en un solo sentido en un circuito.

Resistencia dieléctrica Campo eléctrico máximo que se puede mantener entre dos placas conductoras.

Saturación de aceptantes Estado en el que los niveles extrínsecos de aceptantes en un semiconductor tipo *p* están llenos.

Semiconductor extrínseco Material con propiedades semiconductoras preparado al agregar impurezas o dopantes que determinan el número de portadores de carga.

Semiconductor intrínseco Material con propiedades semiconductoras en el cual la conductividad queda determinada por la temperatura.

Semiconductores de defecto Compuestos, como el ZnO y el FeO con defectos de red que proporcionan la semiconducción.

Semiconductores estequiométricos Compuestos intermetálicos, como el GaAs, que se pueden dopar para proporcionar semiconducción.

Superconductividad Flujo de corriente sin resistencia a través de un material.

Termistor Dispositivo semiconductor particularmente sensible a cambios de temperatura, lo que le permite servir para una medición precisa de la misma.

Temperatura de Curie Temperatura arriba de la cual se pierde el comportamiento ferroeléctrico.

Tiempo de recombinación Constante relacionada con el tiempo necesario para que se recombinen electrones y huecos al eliminar un campo eléctrico.

Transductor Dispositivo que recibe una señal de entrada (como deformación o luz) y proporciona una salida diferente (como una señal eléctrica).

Transistor Dispositivo semiconductor, que puede ser utilizado para amplificar señales eléctricas.

Trayectoria libre media Distancia promedio que pueden moverse los electrones sin que sean dispersos por la red.

Velocidad de desplazamiento Rapidez promedio a la cual los electrones y otros portadores de carga se mueven a través de un material.

Voltaje de avalancha Diferencia de potencial de polarización invertida que causa un gran flujo de corriente en una unión *p-n*.

PROBLEMAS

18-1 Se hace pasar una corriente de 10 A a través de un alambre de 1 mm de diámetro y de 1000 m de largo. Calcule la pérdida de energía si el alambre está fabricado de
(a) aluminio
(b) silicio y
(c) carburo de silicio (tabla 18-1).

18-2 La pérdida de energía en un alambre de cobre de 2 mm de diámetro debe ser menor de 250 W cuando está fluyendo una corriente de 5 A en el circuito. ¿Cuál es la longitud máxima del alambre?

18-3 Se aplica una densidad de corriente de 100,000 A/cm^2 a un alambre de oro de 50 m de longitud. Se encuentra que la resistencia del alambre es de 2 ohms. Calcule el diámetro del alambre y el voltaje aplicado.

18-4 Se desea producir un resistor de 5000 ohms a partir de fibras de carburo de boro con un diámetro de 0.1 mm. ¿Cuál es la longitud requerida de las fibras?

18-5 Suponga que se estima la movilidad de los electrones en la plata en 75 cm^2/V · s. Estime la fracción de los electrones de valencia que están transportando una carga eléctrica.

18-6 Se aplica una densidad de corriente de 5000 A/cm^2 a un alambre de magnesio. Si la mitad de los electrones de

valencia sirven como portadores de carga, calcule la velocidad de desplazamiento promedio de los electrones.

18-7 Se aplica un voltaje de 10 V a un alambre de aluminio de 2 mm de diámetro y 20 m de largo. Si el 10% de los electrones de valencia transportan la carga eléctrica, calcule la velocidad de desplazamiento promedio de los electrones en km/h y en millas/hora.

18-8 En un proceso de soldadura a través del arco fluye una corriente de 400 A cuando el voltaje es de 35 V. La longitud del arco es de aproximadamente 0.1 plg y el diámetro promedio del arco es de aproximadamente 0.18 plg. Calcule la densidad de corriente en el arco, el campo eléctrico a través del mismo y la conductividad eléctrica de los gases calientes del arco durante la soldadura.

18-9 Calcule la conductividad eléctrica del níquel a –50°C y a +500°C.

18-10 La resistividad eléctrica del cromo puro es de 18×10^{6} ohms · cm. Estime la temperatura a la cual se efectuó esta medida de resistividad.

18-11 Después de determinar la conductividad eléctrica del cobalto a 0°C, se decidió duplicar dicha conductividad. ¿A qué temperatura se deberá enfriar el metal?

18-12 De la figura 18-11(b), estime el coeficiente de resistividad por defecto para el estaño en el cobre.

18-13 La resistividad eléctrica de una aleación de berilio la cual contiene 5% atómico de un aleante es 50×10^{-6} ohms · cm a 400°C. Determine las contribuciones a la resistividad debidas a la temperatura y a impurezas, determinando la resistividad del berilio puro a 400°C; encuentre también la resistividad debida a las impurezas y el coeficiente de resistividad por defecto. ¿Cuál sería la resistividad eléctrica, si el berilio contuviera 10% atómico del aleante a 200°C?

18-14 ¿Es válida la ecuación 18-7 para un sistema cobre-zinc? De ser así, calcule el coeficiente de resistividad por defectos del zinc en el cobre.

18-15 El GaV_3 debe operar como superconductor en helio líquido (a 4 K). ¿Cuál es el campo magnético máximo que se puede aplicar al material?

18-16 El Nb_3Sn y el GaV_3 son candidatos para una aplicación de superconducción, cuando el campo magnético es de 150,000 oersted. ¿Cuál de los dos requeriría la temperatura menor a fin de ser superconductor?

18-17 Un filamento de Nb_3Sn de 0.05 mm de diámetro funciona en un campo magnético de 1000 oersted a 4 K. ¿Cuál es la corriente máxima que se puede aplicar al filamento, a fin que el material se comporte como superconductor?

18-18 Suponga que la mayor parte de la carga eléctrica transferida al MgO es causada por la difusión de los iones Mg^{2+}. Determine la movilidad y la conductividad eléctrica del MgO a 25°C y a 1500°C (tabla 5-1).

18-19 Suponga que la mayor parte de la carga eléctrica transferida en el Al_2O_3 es causada por la difusión de iones Al^{3+}. Determine la movilidad y la conductividad dieléctrica del Al_2O_3 a 500°C y a 1500°C (tabla 5-1 y ejemplo 14-1).

18-20 Calcule la conductividad eléctrica de una pieza de polietileno reforzado con fibras alineadas y continuas de níquel en un 20% volumétrico.

18-21 Para el germanio, el silicio y el estaño compare a 25°C
(a) el número de portadores de carga por centímetro cúbico,
(b) la fracción de los electrones totales de la banda de valencia excitados para pasar a la banda de conducción y
(c) la constante n_o.

18-22 Para el germanio, el silicio y el estaño, compare la temperatura requerida para doblar la conductividad eléctrica a partir del valor de la temperatura ambiente.

18-23 Cuando se aplica un campo eléctrico a un semiconductor, sirven como portadores de carga 5×10^{9} electrones/cm^3. Al quitar el campo, quedan 3×10^{4} electrones/cm^3 después de 10^{-6} s. Calcule
(a) el tiempo de recombinación y
(b) el tiempo que se requiere para que se recombinen el 99.9% de los electrones y los huecos.

18-24 Calcule el número de portadores de carga extrínsecos por centímetro cúbico en un semiconductor tipo *n*, cuando un átomo de silicio de cada millón es remplazado por un átomo de antimonio. Estime la conductividad del semiconductor en la zona de agotamiento.

18-25 Determine la conductividad eléctrica del silicio cuando se agrega 0.0001% atómico de antimonio como dopante y compárelo con la conductividad eléctrica cuando se agrega 0.0001% atómico de indio.

18-26 Se desea producir un semiconductor extrínseco de germanio con una conductividad eléctrica de 2000 $ohms^{-1} \cdot cm^{-1}$ en la región de agotamiento o de saturación. Determine la cantidad de fósforo y la cantidad de galio requeridas.

18-27 Estime la conductividad eléctrica del silicio dopado con 0.0002% atómico de arsénico a 600°C, lo que está por encima de la meseta de agotamiento.

18-28 Determine la cantidad de arsénico que debe combinarse con 1 kg de galio para producir un semiconductor tipo *p* con conductividad eléctrica de 500 $ohms^{-1} \cdot cm^{-1}$ a 25°C. El parámetro de red del GaAs es de aproximadamente 5.65 Å y tiene la estructura de la blenda de zinc.

18-29 Se produce un cristal de ZnO en el cual se introduce un átomo intersticial de Zn por cada 500 sitios de red de Zn. Estime
(a) el número de portadores de carga por centímetro cúbico y
(b) la conductividad eléctrica a 25°C.

18-30 Cada ion Fe^{3+} en el FeO sirve como un sitio aceptante para un electrón. Si existe una vacancia por cada 750 celdas unitarias de cristal FeO (con la estructura del cloruro de sodio), determine el número de posibles portadores de carga por centímetro cúbico. El parámetro de red del FeO es de 0.429 nm.

18-31 Cuando se aplica un voltaje de 5 mV al emisor de un transistor, se produce una corriente de 2 mA. Al incrementar el voltaje hasta 8 mV, la corriente a través del colector se eleva a 6 mA. ¿En qué porcentaje se incrementará la corriente del colector cuando el voltaje del emisor se duplica de 9 mV a 18 mV?

18-32 Una fibra de nitruro de boro de 0.5 mm de diámetro y 1 cm de longitud se coloca en un circuito de 120 V. Utilizando la tabla 18-1, calcule

(a) la corriente que fluye en el circuito y

(b) el número de electrones que pasan cada segundo por la fibra nitruro de boro.

(c) ¿Cuál sería la corriente y el número de electrones si la fibra estuviera hecha de magnesio en vez de nitruro de boro?

18-33 Calcule el desplazamiento de electrones o de iones para las condiciones siguientes:

(a) polarización electrónica en el níquel de 2×10^{-7} C/m²

(b) polarización electrónica en el aluminio de 2×10^{-8} C/m²

(c) polarización iónica en el NaCl de 4.3×10^{-8} C/m²

(d) polarización iónica en el ZnS de 5×10^{-8} C/m²

18-34 Un dieléctrico de alúmina de 2 mm de espesor es utilizado en un circuito de 60 Hz. Calcule el voltaje que se requiere para producir una polarización de 5×10^{-7} C/m².

18-35 Suponga que se puede producir una polarización de 5×10^{-5} C/cm² en un cubo de 5 mm de titanato de bario. ¿Cuál será el voltaje producido?

18-36 Calcule el espesor de polietileno que se requiere para almacenar sin ruptura la carga máxima en un circuito de 24,000 volts.

18-37 Calcule el voltaje máximo que se puede aplicar sin causar ruptura a un dieléctrico de titanato de bario de 1 mm de espesor.

18-38 Un circuito de 120 V debe operar a 10^6 Hz. Una película de teflón de 1 cm de diámetro es parte del circuito.

(a) ¿Qué espesor de teflón se requiere para asegurar una pérdida de energía no mayor de 1 W?

(b) ¿Qué espesor se requeriría si el dieléctrico estuviera hecho de cloruro de polivinilo?

18-39 Calcule la capacitancia de un capacitor de placas paralelas con 5 capas de mica; las dimensiones de cada placa son de $1 \times 2 \times 0.005$ cm.

18-40 Determine el número de hojas de Al_2O_3, cada una de ellas de $1.5 \times 1.5 \times 0.001$ cm, que se requieren para obtener una capacitancia de 0.0142 μF en un capacitor de placas paralelas a 10^6 Hz.

18-41 Se desea construir un dispositivo de titanato de bario con un diámetro de 0.1 plg que produzca un voltaje de 250 V al aplicarse una fuerza de 5 lb. ¿Cuál sería el espesor del dispositivo?

18-42 Se aplica una fuerza de 20 lb a la cara de un cristal de cuarzo de $0.5 \times 0.5 \times 0.1$ cm de espesor. Determine el voltaje producido por la fuerza. El módulo de elasticidad del cuarzo es 10.4×10^6 psi.

18-43 Determine la deformación producida cuando se aplica una señal de 300 V a una oblea de titanato de bario de $0.2 \times 0.2 \times 0.01$ cm de espesor.

18-44 La figura 18-38 muestra los lazos de histéresis de dos materiales ferroeléctricos:

(a) determine el voltaje requerido para eliminar la polarización en un dieléctrico de 0.1 cm de espesor fabricado a partir de material A.

(b) Determine el espesor de un dieléctrico fabricado con un material B si se requieren de 10 V para eliminar la polarización.

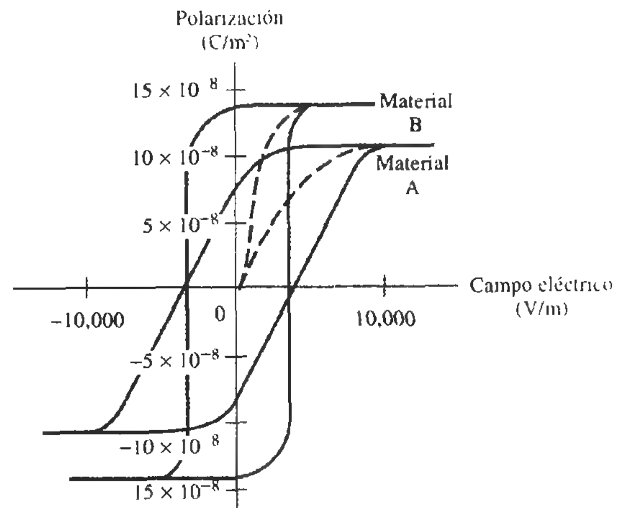


FIGURA 18-38 Lazos de histéresis ferroeléctricos (para el problema 18-44).

(c) ¿Qué campo eléctrico se requiere para producir una polarización de 8×10^{-8} cm C/m² en el material A y cuál es la constante dieléctrica a esta polarización?

(d) Se aplica un campo eléctrico de 2500 V/m al material B. Determine la polarización de la constante dieléctrica a este campo eléctrico.



Problemas de diseño

18-45 Se desea producir un resistor de 100 ohms utilizando un alambre delgado de un material. Diseñe este dispositivo

18-46 Diseñe un capacitor que pueda almacenar 1 μF al aplicársele 100 V.

18-47 Diseñe un compuesto de matriz epóxica con un módulo de elasticidad de por lo menos 35×10^6 psi y una conductividad eléctrica de por lo menos 1×10^5 $\text{ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

18-48 Diseñe un termistor semiconductor que active un sistema de enfriamiento cuando la temperatura ambiente llegue a 500°C.

18-49 Diseñe un dispositivo dieléctrico que detecte cuando la arena esté a un nivel en particular en un depósito de almacenamiento de arena.

18-50 Diseñe una pieza piezoeléctrica que produzca 25,000 V al sujetarse a un esfuerzo de 5 psi.

CHAPTER 19

Magnetic Behaviour of Materials

19.1 Introduction

Most materials interact with a magnetic field, just as dielectrics interact with an electric field. Magnetic materials are used to operate electrical motors, generators, and transformers, to store and retrieve information on magnetic tape or in computers, to serve as actuators and sensors, to focus electron beams, to assist in medical diagnostic devices, and for a host of other applications. The most widely used magnetic materials are based on ferromagnetic metals and alloys such as iron, nickel, and cobalt or ferrimagnetic ceramics, including various ferrites and garnets.

Magnetic behaviour is determined primarily by the electronic structure of a material, which provides magnetic dipoles. Interactions between these dipoles determine the type of magnetic behaviour that is observed. Magnetic behaviour can be modified by composition, microstructure, and processing of these basic materials.

19.2 Magnetic Dipoles and Magnetic Moments

Magnetisation occurs when included or permanent magnetic dipoles are oriented by an interaction between the magnetic material and a magnetic field. Magnetisation enhances the influence of the magnetic field, permitting larger magnetic energies to be stored than if the material were absent. This energy can be stored permanently or temporarily and can be used to do work.

Each electron in an atom has two magnetic moments. A magnetic moment is simply the strength of the magnetic field associated with the electron. This moment, called the Bohr magneton, is

$$\text{Bohr magneton} = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9.27 \times 10^{24}\ \text{A·m}^2 \qquad (19.1)$$

where q is the charge on the electron, h is Planck's constant, and m_e is the mass of the electron. The magnetic moments are caused by the orbital motion of the electron around the nucleus and the spin of the electron about its own axis (Figure 19.1).

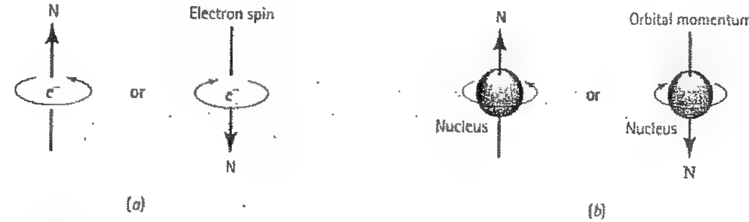


Figure 19.1
Origin of magnetic dipoles: (a) The spin of the electron produces a magnetic field with a direction dependant on the quantum number m_s (b) Electrons orbiting around the nucleus create a magnetic field around the atom.

When we discussed electronic structure and quantum numbers in Chapter 2, we pointed out that each discrete energy level could contain two electrons, each having an opposite spin. The magnetic moments of each electron pair in an energy level are opposed. Consequently, whenever an energy level is completely full, there is no net magnetic moment.

Based on this reasoning, we expect any atom of an element with an odd atomic number to have a net magnetic moment from the unpaired electron, but this is not the case. In most of these elements, the unpaired electron is a valence electron. Because the valence electrons from each atom interact, the magnetic moments, on average, cancel each other out and no net magnetic moment is associated with the material.

However, certain elements, such as the transition metals, have an inner energy level that is not completely filled. The elements scandium through to copper, whose electronic structures are shown in Table 19.1, are typical. Except for chromium and copper, the valence electrons in the 4*s* level are paired; the unpaired electrons in chromium and copper are cancelled by interactions with other atoms. Copper also has a completely filled 3*d* shell and thus does not display a net moment.

Table 19.1 The electron spins in the 3*d* level in transition metals, with arrows indicating the direction of spin.

Metal	3d					4s
Sc	↑					↑↓
Ti	↑	↑				↑↓
V	↑	↑	↑			↑↓
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

The electrons in the $3d$ level of the remaining transition elements do not enter the shells in pairs. Instead, as in manganese, the first five electrons have the same spin. Only after half of the $3d$ level is filled do pairs with opposing spins form. Therefore, each atom in a transition metal has a permanent magnetic moment, which is related to the number of unpaired electrons. Each atom behaves as a magnetic dipole.

The response of the atom to an applied magnetic field depends on how the magnetic dipoles represented by each atom react to the field. Most of the transition elements react in such a way that the sum of the individual atoms' magnetic moments is zero. However, the atoms in nickel, iron, and cobalt undergo an exchange interaction, whereby the orientation of the dipole in one atom influences the surrounding atoms to have the same dipole orientation, producing a desirable amplification of the effect of the magnetic field.

19.3 Magnetisation, Permeability, and the Magnetic Field

Let's look at the relationship between the magnetic field and magnetisation. Figure 19.2 depicts a coil having n turns. When an electric current is passed through the coil, a magnetic field H is produced, with the strength of the field given by

$$H = \frac{nI}{l} \tag{19.2}$$

where n is the number of turns, l is the length of the coil (m), and I is the current (A). The units of H are therefore ampere · turn/m, or simply A.m^{-1}. An alternate unit for magnetic field is the oersted, obtained by multiplying A.m^{-1} by $4\pi \times 10^{-3}$ (*see* Table 19.2).

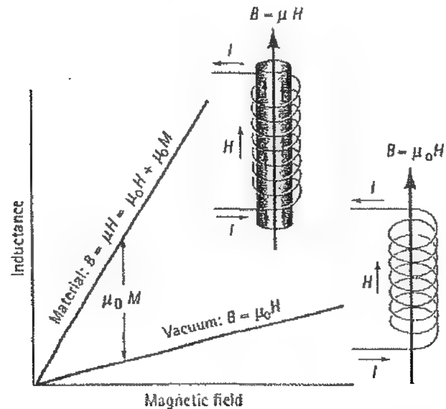


Figure 19.2
A current passing through a coil sets up a magnetic field H with a flux density B. The flux density is higher when a magnetic core is placed within the coil.

Table 19.2 Units for magnetic behaviour.

	SI Units	cgs Units	Conversion
Inductance B	tesla, T (or weber/m^2, Wb.m^{-2})	gauss	1 T = 1×10^4 gauss
Magnetic Field H	A.m^{-1}	oersted	1 A.m^{-1} = $4\pi \times 10^{-3}$ oersted
Magnetisation M	A.m^{-1}	oersted	
Permeability μ	T.m.A^{-1} (or Wb.A^{-1}.m^{-1})	gauss/oersted	$4\pi \times 10^{-7}$ T.m.A^{-1} = 1 gauss/oersted

When a magnetic field is applied in a vacuum, lines of magnetic flux are induced. The number of lines of flux, called the flux density, or *inductance B*, is related to the applied field by

$$B = \mu_0 H \tag{19.3}$$

where B is the inductance (tesla, T or weber/metre^2, Wb.m^{-2}), H is the magnetic field (A.m^{-1}) and μ_0 is a constant called the magnetic permeability of a vacuum ($4\pi \times 10^{-7}$ T.m.A^{-1}, or 1 gauss/oersted).

When we place a material within the magnetic field, the magnetic inductance is determined by the manner in which induced and permanent magnetic dipoles interact with the field. The inductance now is

$$B = \mu H \tag{19.4}$$

where μ is the permeability of the material in the field. If the magnetic moments reinforce the applied field, then $\mu > \mu_0$, a greater number of lines of flux that can accomplish work are created, and the magnetic field is magnified. If the magnetic moments oppose the field, however, $\mu < \mu_0$.

We can describe the influence of the magnetic material by the relative permeability μ_r, where:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{19.5}$$

A large relative permeability means that the material amplifies the effect of the magnetic field. Thus, the relative permeability has the same importance that the dielectric constant, or relative permittivity, has in dielectrics.

The magnetisation M represents the increase in the inductance due to the core material, so we can rewrite the equation for inductance as:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \tag{19.6}$$

The magnetic susceptibility χ, which is the ratio between magnetisation and the applied field, gives the amplification produced by the material:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{19.7}$$

Both μ_r and χ refer to the degree to which the material enhances the magnetic field and are therefore related, by:

$$\mu_r = 1 + \chi \tag{19.8}$$

For important magnetic materials, the term $\mu_0 M$ is much greater than $\mu_0 H$. Thus, for these materials:

$$B \cong \mu_0 M \tag{19.9}$$

We sometimes interchangeably refer to either inductance or magnetisation. Normally, we are interested in producing a high inductance B or magnetisation M. This is accomplished by selecting materials that have a high relative permeability or magnetic susceptibility.

EXAMPLE 19.1

Calculate the maximum, or saturation, magnetisation that we expect in iron. The lattice parameter of BCC iron is 0.2866 nm.

SOLUTION

Based on the unpaired electronic spins, we expect each iron atom to have four electrons that act as magnetic dipoles. The number of atoms per m³ in iron is:

$$\text{Number of atoms/m}^3 = \frac{2\ \text{atoms/cell}}{(2.866 \times 10^{-10}\ \text{m})^3} = 0.085 \times 10^{30}$$

The magnetisation is then:

$$M = (0.085 \times 10^{30}\ \text{atoms/m}^3)(4\ \text{magnetons/atom}) \times (9.27 \times 10^{-24}\ \text{A.m}^2/\text{magneton})$$

$$M = 3.15 \times 10^{6}\ \text{A.m}^{-1}\ \text{in one cubic metre}$$

19.4 Interactions Between Magnetic Dipoles and the Magnetic Field

When a magnetic field is applied to a collection of atoms, several types of behaviour are observed (Figure 19.3).

Diamagnetic Behaviour A magnetic field acting on any atom induces a magnetic dipole for the entire atom by influencing the magnetic moment caused by the orbiting electrons. These dipoles can oppose the magnetic field, causing the magnetisation to be less then zero. This behaviour, called diamagnetism, gives a relative permeability of about 0.99995 (or a negative susceptibility). Materials such as

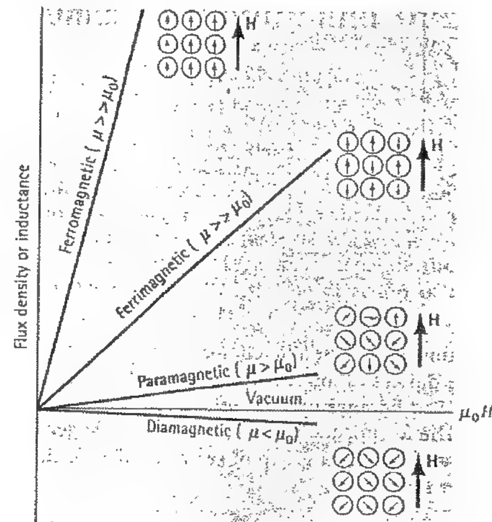


Figure 19.3
The effect of the core material on the flux density. The magnetic moment opposes the field in diamagnetic materials. Progressively stronger moments are present in paramagnetic, ferrimagnetic, and ferromagnetic materials for the same applied field.

copper, silver, gold and alumina are diamagnetic at room temperature. Superconductors must be diamagnetic; they lose their superconductivity when other magnetic effects, such as paramagnetism, become active and permit the field to enter the material.

Paramagnetism When materials have unpaired electrons, a net magnetic moment due to electronic spin is associated with each atom. When a magnetic field is applied, the dipoles line up with the field, causing a positive magnetisation. However, because the dipoles do not interact, extremely large magnetic fields are required to align all of the dipoles. In addition, the effect is lost as soon as the magnetic field is removed. This effect, called paramagnetism, is found in metals such as aluminium, titanium, and alloys of copper. The relative permeability of paramagnetic materials lies between 1 and 1.01.

Ferromagnetism Ferromagnetic behaviour is caused by the unfilled energy levels in the 3*d* level of iron, nickel, and cobalt. Similar behaviour is found in a few other materials, including gadolinium. In ferromagnetic materials, the permanent unpaired dipoles easily line up with the imposed magnetic field due to the exchange interaction, or mutual reinforcement of the dipoles. Large magnetisations are obtained even for small magnetic fields, giving relative permeabilities as high as 10^6.

Antiferromagnetism In materials such as manganese, chromium, MnO, and NiO, the magnetic moments produced in neighbouring dipoles line up in opposition to one another in the magnetic field, even though the strength of each dipole is very high. This effect is illustrated for MnO in Figure 19.4. These materials are antiferromagnetic and have zero magnetisation.

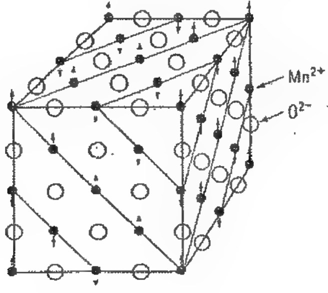


Figure 19.4
The crystal structure of MnO consists of alternating layers of {111} type planes of oxygen and manganese ions. The magnetic moments of the manganese ions in every other (111) plane are oppositely aligned. Consequently, MnO is antiferromagnetic.

Ferrimagnetism In ceramic materials, different ions have different magnetic moments. In a magnetic field, the dipoles of ion A may line up with the field, while dipoles of ion B oppose the field. But because the strengths of the dipoles are not equal, a net magnetisation results. The ferrimagnetic materials can provide good amplification of the imposed field. We will look at a group of ceramics called ferrites, which display this behaviour, in a later section.

EXAMPLE 19.2 Materials Selection for a Solenoid

We want to produce a solenoid coil that produces an inductance of at least 0.2 tesla when a 10 mA current flows through the conductor. Due to space limitations, the coil should be composed of 10 turns over a 10 mm length. Select a core material for the coil.

SOLUTION

First, we can determine the magnetic field H produced by the coil. From Equation 19.2:

$$H = \frac{nI}{l} = \frac{(10)(0.01\,\text{A})}{0.01\,\text{m}} = 10\,\text{A.m}^{-1}$$

If the inductance B must be at least 0.2 T, then the permeability of the core material must be:

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{0.2}{10} = 0.02\ \text{T.m.A}^{-1}$$

The relative permeability of the core material must be at least:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{0.02}{4\pi \times 10^{-7}} = 15\,915$$

If we examine the electrical magnetic materials listed in Table 19.3, we find that 45 Permalloy has a maximum relative permeability of 25 000 and might be a good selection for the core material.

19.5 Domain Structure and the Hysteresis Loop

Ferromagnetic materials have their powerful influence on magnetisation because of the positive interaction between the dipoles of neighbouring atoms. Within the grain structure of a ferromagnetic material, a substructure composed of magnetic domains is produced, even in the absence of an external field. Domains are regions in the material in which all of the dipoles are aligned. In a material that has never been exposed to a magnetic field, the individual domains have a random orientation. The net magnetisation in the material as a whole is zero.

Boundaries, called Bloch walls, separate the individual domains. The Bloch walls are narrow zones in which the direction of the magnetic moment gradually and continuously changes from that of one domain to that of the next (Figure 19.5). The domains are typically very small, about 0.05 mm or less, while the Bloch walls are about 100 nm thick.

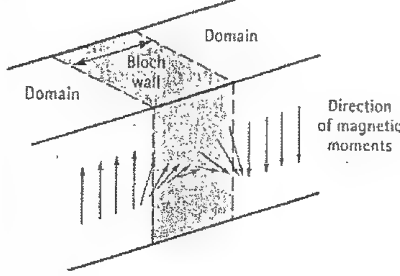


Figure 19.5
The magnetic moments in adjoining atoms change direction continuously across the boundary between domains.

Movement of Domains in a Magnetic Field When a magnetic field is imposed on the material, domains that are nearly lined up with the field grow at the expense of unaligned domains. In order for the domains to grow, the Bloch walls must move; the field provides the force required for this movement. Initially the domains grow with difficulty, and relatively large increases in the field are required to produce even a little magnetisation. This condition is indicated in Figure 19.6 by a shallow slope, which is the initial permeability of the material, μ_i. As the field increases in strength, favourably oriented domains grow more easily, with permeability increasing as well. A maximum permeability, μ_{max}, can be calculated, as shown in the figure. Eventually, the unfavourably oriented domains disappear and rotation completes the alignment of the domains with the field. The saturation magnetisation, produced when all of the domains are properly oriented, is the greatest amount of magnetisation that the material can obtain.

Effect of Removing the Field When the field is removed, the resistance offered by the domain walls prevents regrowth of the domains into random orientations. As a result, many of the domains remain oriented near the direction of the original field and a residual magnetisation or inductance, known as the remanence, (B_r), is present in the material. The material acts as a permanent magnet. Figure 19.7 shows this effect in the magnetisation-field curve.

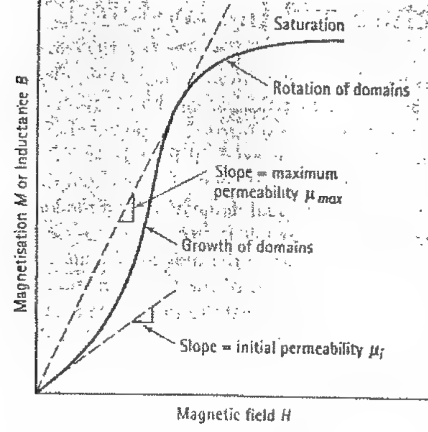


Figure 19.6
When a magnetic field is first applied to a magnetic material, magnetisation initially increases slowly, then more rapidly as the domains begin to grow. Later, magnetisation slows, as domains must eventually rotate to reach saturation.

Effect of an Alternating Field If we now apply a field in the reverse direction, the domains grow with an alignment in the opposite direction. A coercive field H_c (or coercivity) is required to force the domains to be randomly oriented and cancel one another's effect. Further increases in the strength of the field eventually align the domains to saturation in the opposite direction.

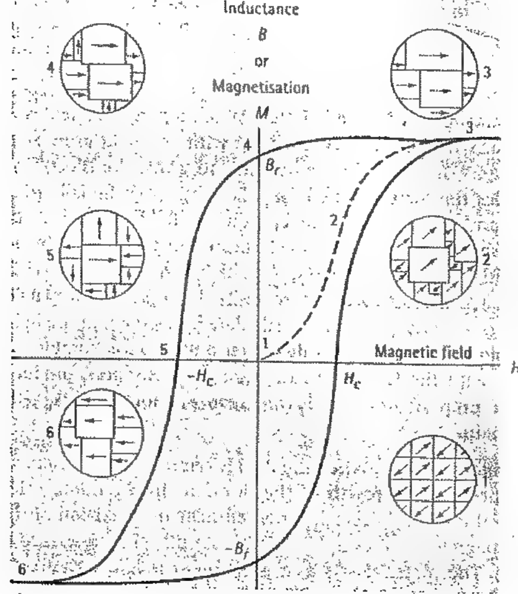


Figure 19.7
The ferromagnetic hysteresis loop, showing the effect of the magnetic field on inductance or magnetisation. The dipole alignment leads to saturation magnetisation (point 3), a remanence (point 4), and a coercive field (point 5).

As the field continually alternates, the magnetisation versus field relationship traces out a hysteresis loop. The area contained within the hysteresis loop is related to the energy consumed during one cycle of the alternating field.

19.6 Application of the Magnetisation–Field Curve

The behaviour of a material in a magnetic field is related to the size and shape of the hysteresis loop (Figure 19.8). Let's look at three applications for magnetic materials.

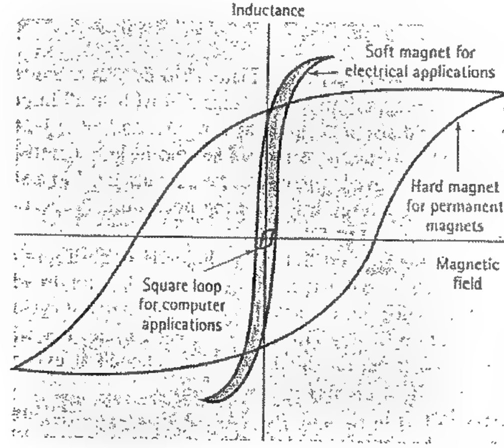


Figure 19.8
Comparison of the hysteresis loops for three applications of ferromagnetic materials: electrical applications, computer applications, and permanent magnets.

Magnetic Materials for Electrical Applications Ferromagnetic materials are used to enhance the magnetic field produced when an electric current is passed through the material. The magnetic field is then expected to do work. Applications include cores for electromagnets, electric motors, transformers, generators, and other electrical equipment. Because these devices utilise an alternating field, the core material is continually cycled through the hysteresis loop. Electrical magnetic materials, often called soft magnets, have several characteristics:

1. High saturation magnetisation.
2. High permeability.
3. Small coercive field.
4. Small remanence.
5. Small hysteresis loop.
6. Rapid response to high-frequency magnetic fields.
7. High electrical resistivity.

Table 19.3 Properties of selected soft, or electrical, magnetic materials.

Material	Maximum Relative Permeability	Saturation Inductance (tesla)	Coercive Field ($A.m^{-1}$)
99.95% iron	5000	2.14	71.60
Fe-3% Si (oriented)	50000	2.01	7.16
Fe-3% Si (not oriented)	8000	2.01	55.70
45 Permalloy (55% Fe-45% Ni)	25000	1.60	19.89
Supermalloy (79% Ni-16% Fe-5% Mo)	800000	0.80	0.48
A6 Ferroxcube (Mn, Zn)Fe_2O_4		0.40	
B2 Ferroxcube (Ni, Zn)Fe_2O_4		0.30	

High saturation magnetisation permits a material to do work, while high permeability permits saturation magnetisation to be obtained with small imposed magnetic fields. A small coercive field also indicates that domains can be reoriented with small magnetic fields. A small remanence is desired so that little magnetisation remains when the external field is removed. These characteristics also lead to a small hysteresis loop, therefore minimising energy losses during operation. Properties for several important soft magnets are listed in Table 19.3.

If the frequency of the applied field is so high that the domains cannot be realigned in each cycle, the device may heat due to dipole friction. In addition, higher frequencies naturally produce more heating because the material cycles through the hysteresis loop more often, losing energy during each cycle. For high-frequency applications, materials must permit the dipoles to be aligned at exceptionally rapid rates.

Energy can also be lost by heating if eddy currents are produced. During operation, electrical currents can be introduced into the magnetic material. These currents produce power losses and joule, or I^2R, heating. Eddy current losses are particularly severe when the material operates at high frequencies. If the electrical resistivity is high, eddy current losses can be held to a minimum. Soft magnets produced from ceramic materials have a high resistivity and therefore are less likely to heat than metallic magnets.

Magnetic Materials for Computer Memories Magnetic materials are used to store bits of information in computers. Memory is stored by magnetising the material in a certain direction. For example, if the 'north' pole is up, the bit of information stored is 1. If the 'north' pole is down, then a 0 is stored.

For this application, materials with a square hysteresis loop, a low remanence, a low saturation magnetisation, and a low coercive field are preferable. Ferrites containing manganese, magnesium, or cobalt may satisfy these requirements. The square loop ensures that a bit of information placed in the material by a field remains stored; a steep and abrupt change in magnetisation is required to remove the information from storage in the ferromagnet. Furthermore, the magnetisation is produced by small external fields, so the coercive field, saturation magnetisation, and remanence should be low.

Table 19.4 Selected properties of hard, or permanent, magnetic materials.

	Remanence (tesla)	Coercive Field ($A.m^{-1}$)	$(B.H)_{max}$ ($T.A.m^{-1}$)
Steel (0.9% C, 1.0% Mn)	1.00	4000	1600
Alnico 1 (21% Ni, 12% Al, 5% Co, bal Fe)	0.71	35000	11100
Alnico 5 (24% Co, 14% Ni, 8% Al, 3% Cu, bal Fe)	1.31	50900	47700
Alnico 12 (35% Co, 18% Ni, 8% Ti, 6% Al, bal Fe)	0.58	75600	12700
Cunife (60% Cu, 20% Fe, 20% Ni)	0.54	43800	11900
Co_5Sm	0.95	756000	200000
$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	0.40	191000	20000
$SrO \cdot 6Fe_2O_3$	0.34	263000	29000
Neodymium-iron-boron ($Nd_2Fe_{12}B$)	1.20	875000	360000

Magnetic Materials for Permanent Magnets Finally, magnetic materials are used to make strong permanent magnets (Table 19.4). Strong permanent magnets, often called hard magnets, require the following:

1. High remanence (stable domains).
2. High permeability.
3. High coercive field.
4. Large hysteresis loop.
5. High power (or *BH* product).

The power of the magnet is related to the size of the hysteresis loop, or the maximum product of *B* and *H*. The area of the largest rectangle that can be drawn in the second or fourth quadrants of the *B-H* curve is related to the energy required to demagnetise the magnet (Figure 19.9). For the product to be large, both the remanence and the coercive field should be large.

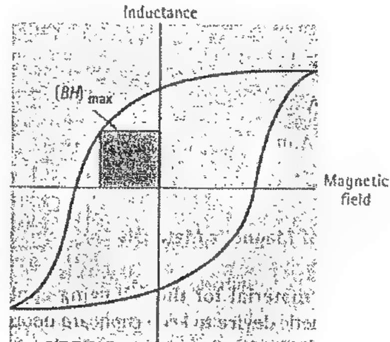


Figure 19.9
The largest rectangle drawn in the second or fourth quadrant of the *B-H* curve gives the maximum *BH* product. $(BH)_{max}$ is related to the power, or energy, required to demagnetise the permanent magnet.

EXAMPLE 19.3

Determine the power, or BH product, for the magnetic material whose properties are shown in Figure 19.10.

SOLUTION

Several rectangles have been drawn in the fourth quadrant of the B-H curve. The BH product in each is:

$BH_1 = (1.2)(22\,300) = 26\,760$ T.A.m^{-1}

$BH_2 = (1.1)(28\,600) = 31\,460$ T.A.m^{-1}

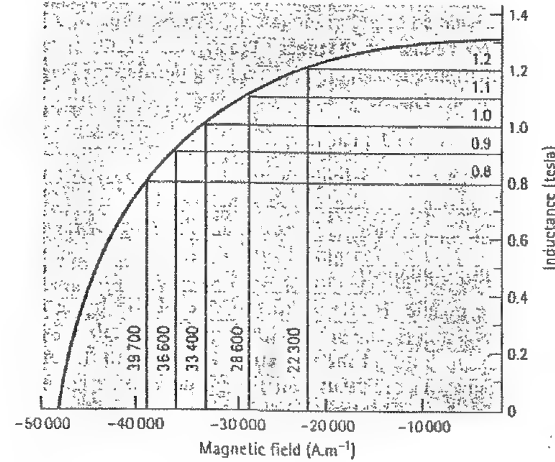


Figure 19.10
The fourth quadrant of the *B-H* curve for a permanent magnetic material (*for* Example 19.3).

$BH_3 = (1.0)(33\,400) = 33\,400$ T.A.m^{-1} = maximum

$BH_4 = (0.9)(36\,600) = 32\,940$ T.A.m^{-1}

$BH_5 = (0.8)(39\,700) = 31\,760$ T.A.m^{-1}

Thus, the power is about 33 400 T.A.m^{-1}

EXAMPLE 19.4 **Selection of Magnetic Materials**

Select an appropriate magnetic material for the following applications: a high-electrical-efficiency motor; a magnetic device to keep cupboard doors closed; a magnet used in a ammeter or voltmeter; and magnetic resonance imaging.

SOLUTION

High-electrical-efficiency motor: To minimise hysteresis losses, we might use an oriented silicon iron, taking advantage of its anisotropic behaviour and its small hysteresis loop. Since the iron-silicon alloy is electrically conductive, we would produce a laminated structure, with thin sheets of the silicon iron sandwiched between a nonconducting dielectric material. Sheets thinner than about 0.5 mm might be recommended.

Magnet for cupboard doors: The magnetic latches used to fasten cupboard doors must be permanent magnets; however, low cost is a more important design feature than high power. An inexpensive ferritic steel or a low-cost $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ ferrite would be recommended.

Magnets for an ammeter or voltmeter: For these applications, Alnico alloys are particularly effective. We find that these alloys are among the least sensitive to changes in temperature, assuring accurate current or voltage readings over a range of temperatures.

Magnetic resonance imaging: One of the applications for MRI is in medical diagnostics. In this case, we want a very powerful permanent magnet. A $Nd_2Fe_{12}B$ magnetic material, which has an exceptionally high BH product, might be recommended for this application.

19.7 The Curie Temperature

When the temperature of a ferromagnetic material is increased, the added thermal energy increases the mobility of the domains, making it easier for them to become aligned but also preventing them from remaining aligned when the field is removed. Consequently, saturation magnetisation, remanence, and the coercive field are all reduced at high temperatures (Figure 19.11). If the temperature exceeds the Curie temperature, ferromagnetic behaviour is no longer observed. The Curie temperature (Table 19.5), which depends on the material, can be changed by alloying elements.

The dipoles can be still be aligned in a magnetic field above the Curie temperature, but they become randomly aligned when the field is removed. Above the Curie temperature, the material displays paramagnetic behaviour.

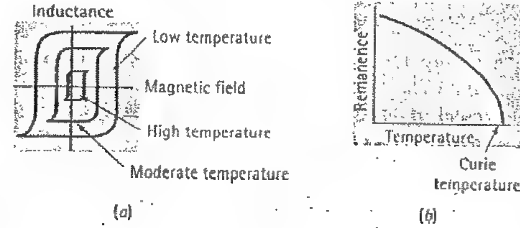


Figure 19.11
The effect of temperature on (*a*) the hysteresis loop and (*b*) the remanence. Ferromagnetic behaviour disappears above the Curie temperature.

Table 19.5 Curie temperatures for selected materials.

Material	Curie Temperature (°C)
Gadolinium	16
$Nd_2Fe_{12}B$	310
Nickel	358
$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	450
Co_5Sm	725
Iron	770
Alnico 1	780
Cunico	855
Alnico 5	900
Cobalt	1131

EXAMPLE 19.5 Materials Selection for a High-Temperature Magnet

Select a permanent magnet for an application in an aerospace vehicle that must re-enter Earth's atmosphere. During re-entry, the magnet may be exposed to magnetic fields as high as 50 000 $A.m^{-1}$ and may briefly reach temperatures as high as 500°C. We want the material to have the highest power possible and to maintain its magnetisation after re-entry.

SOLUTION

It is first necessary to select potential materials having sufficient coercive field H_c and Curie temperature that re-entry will not demagnetise them. From Table 19.5, we can eliminate materials such as gadolinium, nickel, $Nd_2Fe_{12}B$, and the ceramic ferrites, since their Curie temperatures are below 500°C. From Table 19.4, other materials, such as steel, Cunife, and Alnico 1, can be eliminated because their coercive fields are below 50 000 $A.m^{-1}$.

Of the permanent magnetic materials remaining in Table 19.4, Alnico 12 has the lowest power and can be eliminated. Thus, our choice is between Alnico 5 and Co_5Sm. The Co_5Sm has four times the power of the Alnico 5 and, based on performance, might be our best choice. Some of the benefits of Co_5Sm, however, are offset by its higher cost.

19.8 Magnetic Materials

Let's look at typical metallic alloys and ceramic materials used in magnetic applications and discuss how their properties and behaviour can be enhanced.

Magnetic Metals Pure iron, nickel, and cobalt are not usually used for electrical applications because they have electrical conductivities and relatively large hysteresis loops, leading to excessive power loss. Furthermore, they are relatively poor permanent magnets; the domains are easily reoriented and both the remanence and the *BH* product are small compared with those of more complex alloys. Some change in the magnetic properties is obtained by introducing defects into the structure. Dislocations, grain boundaries, boundaries between multiple phases, and point defects help pin the domain boundaries, therefore keeping the domains aligned when the original magnetising field is removed.

Iron–Nickel Alloys Some iron-nickel alloys, such as Permalloy, have high permeabilities, making them useful as soft magnets. One example of an application for these magnets is the 'head' that stores or reads information on a computer disk (Figure 19.12). As the disk rotates beneath the head, a current produces a magnetic field in the head. The magnetic field in the head, in turn, magnetises a portion of the disk. The direction of the field produced in the head determines the orientation of the magnetic particles embedded in the disk and, consequently, stores information. The information can be retrieved by again spinning the disk beneath the head. The magnetised region in the disk induces a current in the head; the direction of the current depends on the direction of the magnetic field in the disk.

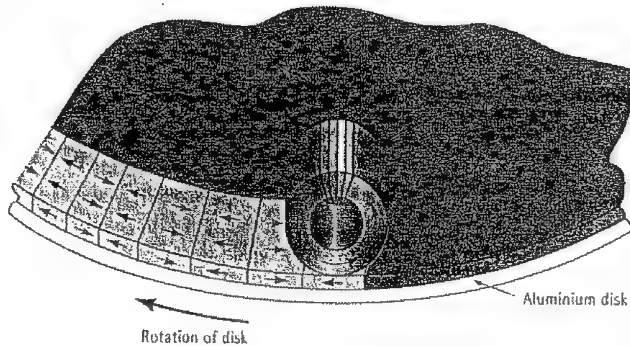


Figure 19.12
Information can be stored or retrieved from a magnetic disk by use of an electromagnetic head. A current in the head magnetises domains in the disk during storage; the domains in the disk induce a current in the head during retrieval.

Silicon Iron Introduction of 3% to 5% Si into iron produces an alloy that, after proper processing, is useful in electrical applications such as motors and generators. We take advantage of the anisotropic magnetic behaviour of silicon iron to obtain the best performance (Figure 19.13). As a result of rolling and subsequent annealing, a sheet texture is formed in which the <100> directions in each grain are aligned. Because the silicon iron is most easily magnetised in <100> directions, the field required to give saturation magnetisation is very small, and both a small hysteresis loop and a small remanence are observed.

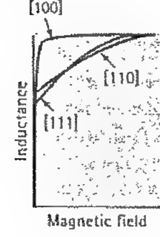


Figure 19.13
The initial magnetisation curve for silicon iron is highly anisotropic; magnetisation is easiest when the <100> directions are aligned with the field.

Composite Magnets Composite materials are used to reduce eddy current losses. Thin sheets of silicon iron are laminated with sheets of a dielectric material. The laminated layers are then built up to the desired overall thickness. The laminant increases the resistivity of the composite magnets and makes them successful at low and intermediate frequencies.

At very high frequencies, losses are even more significant because the domains do not have time to realign. In this case, a composite material containing domain-sized magnetic particles in a polymer matrix may be used. The particles, or domains, rotate easily in the soft polymer, while eddy current losses are minimised because of the high resistivity of the polymer.

Metallic glasses Amorphous metallic glasses, often complex iron-boron alloys, are produced by employing extraordinarily high cooling rates during solidification (rapid solidification processing). The metallic glasses are produced in the form of thin tapes, which are stacked together to produce larger materials. These materials behave as soft magnets with a high magnetic permeability; the absence of grain boundaries permits easy movement of the domains, while a high electrical resistivity minimises eddy current losses.

Magnetic Tape Magnetic materials for information storage must have a square loop and a low coercive field, permitting very rapid transmission of information. Magnetic tape for audio or video applications is produced by evaporating, sputtering, or plating particles of a magnetic material such as Fe_2O_3 onto a polyester tape.

Both floppy disks and hard disks for computer data storage are produced in a similar manner. In a hard disk, magnetic particles are embedded in a polymer film on a flat aluminium substrate. Because of the polymer matrix and the small particles, the domains can rotate quickly in response to a magnetic field.

Complex Metallic Alloys for Permanent Magnets Improved permanent magnets are produced by making the grain size so small that only one domain is present in each grain. Now the boundaries between domains are grain boundaries rather then Bloch walls. The domains can change their orientation only by rotating, which requires greater energy than domain growth.

Two techniques are used to produce these magnetic materials: phase transformations and powder metallurgy. Alnico, one of the most common of the complex metallic alloys, has a single-phase BCC structure at high temperatures. But when Alnico slowly cools below 800°C, a second BCC phase rich in iron and cobalt precipitates. This second phase is so fine that each precipitate particle is a single domain, producing a very high remanence, coercive field, and power. Often the alloys are permitted to cool and transform while in a magnetic field to align the domains as they form.

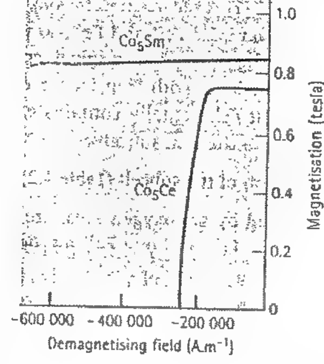
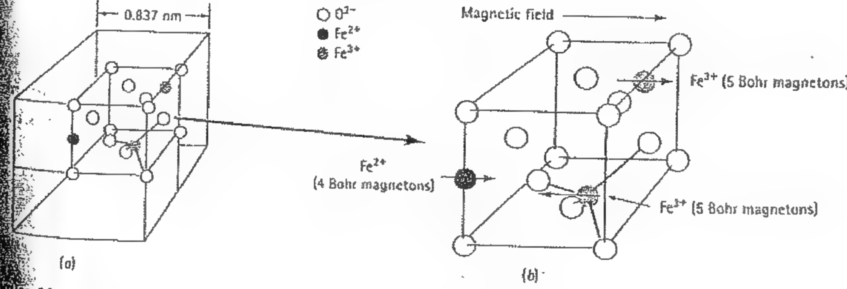


Figure 19.14
Demagnetising curves for Co_5Sm and Co_5Ce, representing a portion of the hysteresis loop.

A second technique – powder metallurgy – is used for a group of rare earth metal alloys, including samarium-cobalt. A composition giving Co_5Sm, an intermetallic compound, has a high *BH* product (Figure 19.14) due to unpaired magnetic spins in the 4*f* electrons of samarium. The brittle intermetallic is crushed and ground to produce a fine powder in which each particle is a domain. The powder is then compacted while in an imposed magnetic field to align the powder domains. Careful sintering to avoid growth of the particles produces a solid powder metallurgy magnet. Another rare earth magnet based on neodymium, iron, and boron has a *BH* product of 360 000 T.A.m^{-1}. In these materials, a fine-grained intermetallic compound, $Nd_2Fe_{14}B$, provides the domains, and a fine HfB_2 precipitate prevents movement of the domain walls.

Ferrimagnetic Ceramic Materials Common magnetic ceramics are the ferrites, which have a spinel crystal structure [Figure 19.15 and Figure 14.1(c)]. Each metallic ion in the crystal structure behaves as a dipole. Although the dipole moments of each type of ion may oppose one another, the strengths of the dipoles are different, a net magnetisation develops, and ferrimagnetic behaviour is observed.



re 19.15
he structure of magnetite, Fe_3O_4. (b) The subcell of magnetite. The ions in the octahedral sites line up with the
netic field, but ions in tetrahedral sites oppose the field. A net magnetic moment is produced by this ionic
gement.

We can understand the behaviour of these ceramic magnets by looking at magnetite, Fe_3O_4. Magnetite contains two different iron ions, Fe^{2+} and Fe^{3+}, so we could rewrite the formula for magnetite as $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$. The magnetite, or spinel, crystal structure is based on an FCC arrangement of oxygen ions, with iron ions occupying selected interstitial sites. Although the spinel unit cell actually contains eight of the FCC arrangements, we need examine only one of the FCC subcells:

1. Four oxygen ions are in the FCC position of the subcell (Table 3.2).
2. Octahedral sites, which are surrounded by six oxygen ions, are present at each edge and the centre of the subcell. One Fe^{2+} and one Fe^{3+} ion occupy octahedral sites.
3. Tetrahedral sites have indices in the subcell such as 1/4, 1/4, 1/4. One Fe^{3+} ion occupies one of the tetrahedral sites.
4. When Fe^{2+} ions form, the two $4s$ electrons of iron are removed, but all of the $3d$ electrons remain. Because there are four unpaired electrons in the $3d$ level of iron, the magnetic strength of the Fe^{2+} dipole is four Bohr magnetons. However, when Fe^{3+} forms, both $4s$ electrons and one of the $3d$ electrons are removed. The Fe^{3+} ion has five unpaired electrons in the $3d$ level and, thus, has a strength of five Bohr magnetons.
5. The ions in the tetrahedral sites of the magnetite line up so that their magnetic moments oppose the applied magnetic field, but the ions in the octahedral sites reinforce the field [Figure 19.15(b)]. Consequently, the Fe^{3+} ion in the tetrahedral sites neutralises the Fe^{3+} ion in the octahedral site (the Fe^{3+} ions have antiferromagnetic behaviour). However, the Fe^{2+} ion in the octahedral site is not opposed by any other ion, and it therefore reinforces the magnetic field. In a reversing magnetic field, magnetite displays a hysteresis loop.

EXAMPLE 19.6

Calculate the total magnetic moment per cubic millimetre in magnetite.

SOLUTION

In the subcell [Figure 15(b)], the total magnetic moment is four Bohr magnetons, obtained from the Fe^{2+} ion, since the magnetic moments from the two Fe^{3+} ions are cancelled by each other.

In the unit cell overall, there are eight subcells, so the total magnetic moment is 32 Bohr magnetons per cell.

The size of the unit cell, with a lattice parameter of 8.37×10^{-10} m, is:

$$V_{cell} = (8.37 \times 10^{-10})^3 = 5.86 \times 10^{-28}\ m^3 = 5.86 \times 10^{-19}\ mm^3$$

The magnetic moment per cubic millimetre is:

$$\text{Total moment} = \frac{32 \text{ Bohr magnetons / cell}}{5.86 \times 10^{-19}\ mm^3 / \text{cell}} = 5.46 \times 10^{19} \text{ magnetons / } mm^3$$
$$= (5.46 \times 10^{19})(9.27 \times 10^{-24}\ A \cdot m^2 / \text{magneton})$$
$$= 5.1 \times 10^{-4}\ A \cdot m^2 \text{ per } mm^3$$
$$(= 5.1 \times 10^5\ A \cdot m^2 \text{ per } m^3, \text{ or } 5.1 \times 10^5\ A \cdot m^{-1})$$

When ions are substituted for Fe^{2+} ions in the spinel structure, the magnetic behaviour may be changed. Ions that may not produce ferromagnetism in a pure metal may contribute to ferrimagnetism in the spinels, as shown by the magnetic moments in Table 19.6. Soft electrical magnets are obtained when the Fe^{2+} ion is replaced by various mixtures of manganese, zinc, nickel, and copper. The nickel and manganese ions have magnetic moments that partly cancel the effect of the two iron ions, but a net ferrimagnetic behaviour, with a small hysteresis loop, is obtained. The high electrical resistivity of these ceramic compounds helps minimise eddy currents and permits the materials to operate at high frequencies. Ferrites used in computer applications may contain additions of manganese, magnesium, or cobalt to produce a square loop hysteresis behaviour.

Table 19.6 Magnetic moments for ions in the spinel structure.

Ion	Bohr Magnetons
Fe^{3+}	5
Mn^{2+}	5
Fe^{2+}	4
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1
Zn^{2+}	0

Another group of soft ceramic magnets is based on garnets, which include yttria iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). These complex oxides, which may be modified by substituting aluminium or chromium for iron or by replacing yttrium with lanthanum or praesydium, behave much like the ferrites. Another garnet, based on gadolinium and gallium, can be produced in the form of a thin film. Tiny magnetic domains can be produced in the garnet film; these domains, or *magnetic bubbles*, can then serve as storage units for computers. Once magnetised, the domains do not lose their memory in case of a sudden power loss.

Hard ceramic magnets selected as permanent magnets include another complex oxide family, the hexagonal ferrites. The hexagonal ferrites include $SrFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12}O_{19}$, and $PbFe_{12}O_{19}$.

EXAMPLE 19.7 Materials Selection for a Ceramic Magnet

Design a cubic ferrite magnet that has a total magnetic moment per cubic metre of 5.5×10^5 A.m^{-1}.

SOLUTION

We found in Example 19.6 that the magnetic moment per cubic metre for Fe_3O_4 is 5.1×10^5 A.m^{-1}. To obtain a higher saturation magnetisation, we must replace Fe^{2+} ions with ions having more Bohr magnetons per atom. One such possibility (Table 19.6) is Mn^{2+}, which has five Bohr magnetons.

Assuming that the addition of Mn ions does not appreciably affect the size of the unit cell, we find from Example 19.6 that:

$$V_{cell} = 5.86 \times 10^{-28} \text{ m}^3$$

Let x be the fraction of Mn^{2+} ions that have replaced the Fe^{2+} ions, which have now been reduced to $1 - x$. Then, the total magnetic moment is:

$$\text{Total moment} = \frac{(8 \text{ subcells})[(x)(5 \text{ magnetons}) + (1-x)(4 \text{ magnetons})](9.27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2)}{5.86 \times 10^{-28} \text{ m}^3}$$

$$= \frac{(8)(5x + 4 - 4x)(9.27 \times 10^{-24})}{5.86 \times 10^{-28}} = 5.5 \times 10^5$$

$$x = -4 + 4.346 = 0.346$$

Therefore we need to replace 34.6 at% of the Fe^{2+} ions with Mn^{2+} ions to obtain the desired magnetisation.

SUMMARY

- The magnetic properties of materials are related to the interaction of magnetic dipoles with a magnetic field. The magnetic dipoles originate with the electronic structure of the atom, causing several types of behaviour:
  - In diamagnetic materials, the magnetic dipoles weakly oppose the applied magnetic field.
  - In paramagnetic materials, the magnetic dipoles weakly reinforce the applied magnetic field, increasing the net magnetisation or inductance.
  - In ferromagnetic materials (such as iron, nickel, and cobalt), the magnetic dipoles strongly reinforce the applied magnetic field, producing large net magnetisation or inductance. Magnetisation may remain even after the magnetic field is removed. Increasing the temperature above the Curie temperature destroys the ferromagnetic behaviour.
  - In ferrimagnetic ceramics, some magnetic dipoles reinforce the field, whereas others oppose the field. However, a net increase in magnetisation or inductance occurs. Ferrimagnetic materials also display a Curie temperature.
- The structure of ferromagnetic and ferrimagnetic materials includes domains, within which all of the magnetic dipoles are aligned. When a magnetic field is applied, the dipoles become aligned with the field, increasing the magnetisation to its maximum, or saturation, value. When the field is removed, some alignment of the domains may remain:
  - For soft, or electrical, magnetic materials, little remanence remains, only a small coercive field is required to remove any alignment of the domains, and little energy is consumed in reorienting the domains when an alternating magnetic field is applied.
  - For hard, or permanent, magnetic materials, the domains remain almost completely aligned when the field is removed, large coercive fields are required to randomise the domains, and a large hysteresis loop is observed. This condition provides the material with a high power.

GLOSSARY

Antiferromagnetism
Opposition of adjacent magnetic dipoles, causing zero net magnetisation.

Bloch walls
The boundaries between magnetic domains.

Bohr magneton
The strength of a magnetic moment.

Curie temperature
The temperature above which ferromagnetic behaviour is lost.

Diamagnetism
The effect caused by the magnetic moment due to the orbiting electrons, which produces a slight opposition to the imposed magnetic field.

Domains
Small regions within a material in which all of the dipoles are aligned.

Ferrimagnetism
Magnetic behaviour obtained when two types of dipoles having different strengths oppose one another, but a net magnetisation remains.

Ferromagnetism
Alignment of domains so that a net magnetisation remains after the magnetic field is removed.

Hard magnet
Ferromagnetic material that has a large hysteresis loop and remanence.

Hysteresis loop
The loop traced out by magnetisation as the magnetic field is cycled.

Magnetic moment
The strength of the magnetic field associated with an electron.

Magnetic permeability
The ratio between the magnetic field and the inductance or magnetisation.

Magnetic susceptibility
The ratio between magnetisation and the applied field.

Magnetisation
The sum of all magnetic moments per unit volume.

Paramagnetism
The net magnetic moment caused by alignment of the electron spins when a magnetic field is applied.

Power
The strength of a permanent magnet as expressed by the maximum product of the inductance and magnetic field.

Remanence
The polarisation or magnetisation that remains in a material after it has been removed from the field due to permanent alignment of the dipoles.

Saturation magnetisation
When all of the dipoles have been aligned by the field, producing the maximum magnetisation.

Soft magnet
Ferromagnetic material that has a small hysteresis loop and little energy loss in an alternating field.

PROBLEMS

19.1 Calculate and compare the maximum magnetisation we would expect in iron, nickel, cobalt, and gadolinium. There are seven electrons in the 4*f* level of gadolinium.

19.2 An alloy of nickel and cobalt is to be produced to give a magnetisation of 2×10^6 A.m^{-1}. The crystal structure of the alloy is FCC with a lattice parameter of 0.3544 nm. Determine the atomic percent cobalt required, assuming no interaction between the nickel and cobalt.

19.3 Estimate the magnetisation that might be produced in an alloy containing nickel and 70 at% copper, assuming that no interaction occurs.

19.4 An Fe-80% Ni alloy has a maximum relative permeability of 300 000 when an inductance of 0.35 tesla is obtained. The alloy is placed in a 20-turn coil that is 20 mm in length. What current must flow through the conductor coil to obtain this field?

19.5 An Fe-49% Ni alloy has a maximum relative permeability of 64 000 when a magnetic field of 10 A.m^{-1} is applied. What inductance is obtained and what current is needed to obtain this inductance in a 200-turn, 30-mm long coil?

19.6 The following data describe the effect of the magnetic field on the inductance in a silicon steel. Calculate

(a) the initial permeability and

(b) the maximum permeability for the material.

H (A.m^{-1})	B (tesla)
0	0
20	0.08
40	0.30
60	0.65
80	0.85
100	0.95
150	1.10
250	1.25

19.7 A magnetic material has a coercive field of 167 A.m^{-1}, a saturation magnetisation of 0.616 tesla, and a residual inductance of 0.3 tesla. Sketch the hysteresis loop for the material.

19.8 A magnetic material has a coercive field of 10.74 A.m^{-1}, a saturation magnetisation of 2.158 tesla, and a remanence induction of 1.183 tesla. Sketch the hysteresis loop for the material.

19.9 Using Figure 19.16, determine the following properties of the magnetic material:

(a) remanence,

(b) saturation magnetisation,

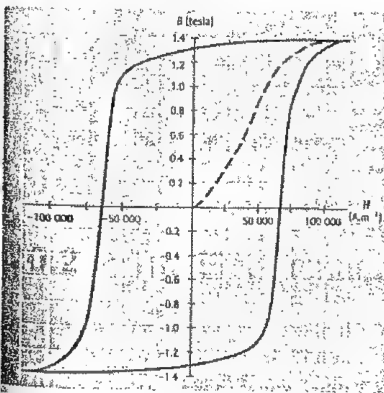


Figure 19.16
Hysteresis curve for a hard magnetic material (for Problem 19.9).

(c) coercive field,

(d) initial permeability,

(e) maximum permeability,

(f) power (maximum *BH* product).

19.10 Using Figure 19.17, determine the following properties of the magnetic material:

(a) remanence,

(b) saturation magnetisation,

(c) coercive field,

(d) initial permeability,

(e) maximum permeability,

(f) power (maximum *BH* product).

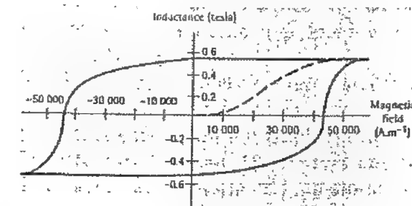


Figure 19.17
Hysteresis curve for a hard magnetic material (for Problem 19.10).

19.11 Estimate the power of the Co_5Ce material shown in Figure 19.14.

19.12 Why are eddy current losses important design factors in ferromagnetic materials but less important in ferrimagnetic materials?

19.13 What advantage does the Fe-3% Si material have compared with Supermalloy for use in electric motors?

19.14 The coercive field for pure iron is related to the grain size of the iron by the relationship $H_c = 1.83 + 4.14/\sqrt{A}$, where A is the area of the grain in two dimensions (mm^2) and H_c is

in A.m^{-1}. If only the grain size influences the 99.95% iron given in Table 19.3, estimate the size of the grains in the material. What happens when the iron is annealed to increase the grain size?

19.15 Suppose we replace 10% of the Fe^{2+} ions in magnetite with Cu^{2+} ions. Determine the total magnetic moment per cubic metre.

19.16 Suppose that the total magnetic moment per cubic metre in a spinel structure in which Ni^{2+} ions have replaced a portion of the Fe^{2+} ion is 4.6×10^5 A.m^{-1}. Calculate the fraction of the Fe^{2+} ions that have been replaced and the wt% Ni present in the spinel.

Design Problems

19.17 Design a solenoid no longer than 10 mm that will produce an inductance of 0.3 tesla.

19.18 Design a permanent magnet that will have a remanence of at least 0.5 tesla, that will not be demagnetised if exposed to a temperature of 400°C or to a magnetic field of 80 000 A.m^{-1}, and that has good magnetic power.

19.19 Design a spinel structure that will produce a total magnetic moment per cubic metre of 5.6×10^5 A.m^{-1}.

19.20 Design a spinel structure that will produce a total magnetic moment per cubic metre of 4.1×10^5 A.m^{-1}.

CHAPTER 20

Optical Behaviour of Materials

20.1 Introduction

Optical properties are related to the interaction of a material with electromagnetic radiation in the form of waves or particles of energy called photons. The radiation may have characteristics that fall in the visible light spectrum, or it may be invisible to the human eye. In this chapter, we explore two avenues by which we can utilise the optical properties of materials: emission of photons from materials and interaction of photons with materials.

Several sources cause the emissions of photons having a certain frequency, wavelength, and energy. For example, gamma rays are produced by changes in the structure of the nucleus of the atom; X-rays, ultraviolet radiation, and the visible spectrum are produced by changes in the electronic structure of the atom. Microwaves and radio waves are low-energy, long-wavelength radiation caused by vibration of atoms or the crystal structure.

When photons interact with a material, a variety of optical effects are produced, including absorption, transmission, reflection, refraction, and electronic behaviour. Examining these phenomena enables us not only to better understand the behaviour of the materials but also to use them to produce aircraft that cannot be detected by radar; lasers for medical use, communications, or manufacturing; fibre optic devices; light emitting diodes; solar cells; analytical instruments for determining crystal structure of material composition; and many more critical devices.

20.2 The Electromagnetic Spectrum

Energy, or radiation in the form of waves or particles called photons, can be emitted from a material. The important characteristics of the photons – their energy E, wavelength λ, and frequency ν – are related by the equation

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{20.1}$$

where c is the speed of light (3×10^8 m.s^{-1}) and h is Planck's constant (6.62×10^{-34} J · s). Since there are 1.6×10^{-19} J per electron volt (eV), h also is given by 4.14×10^{-15} eV · s.

This equation permits us to consider the photon either as a particle of energy E or as a wave with a characteristic wavelength and frequency.

Earth is constantly bathed by a stream of photons produced by the sun, some of which lie in the visible spectrum. We can use these photons as the energy source to make solar cells function, providing us with the potential for a renewable energy source. However, we can also deliberately produce photons from a variety of sources within a material. Depending on the source of the photons, we can produce radiation over an enormous range of wavelengths; the entire spectrum of electromagnetic radiation is shown in Figure 20.1. Gamma and X-rays have a very short wavelength, or a high frequency, and possess very high energies; microwaves and radio waves possess very low energies; and visible light represents only a very narrow portion of the electromagnetic spectrum.

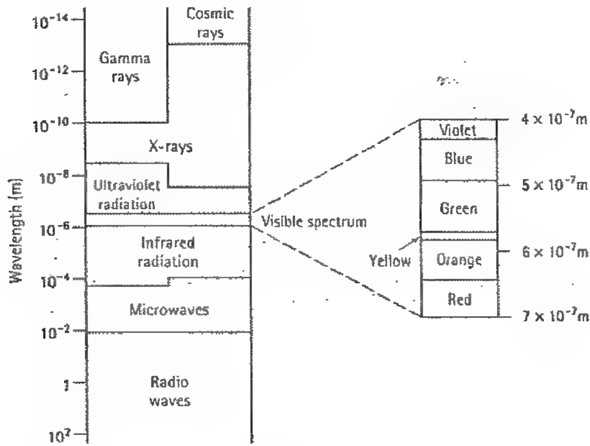


Figure 20.1
The electromagnetic spectrum of radiation.

20.3 Examples and Use of Emission Phenomena

Let's look at some particular examples of emission phenomena which, by themselves, provide some familiar and important functions.

Gamma Rays – Nuclear Interactions Gamma rays, which are very high-energy photons, are emitted during radioactive decay of unstable nuclei of certain atoms. The energy of the gamma rays therefore depends on the structure of the atom nucleus and varies for different materials. The gamma rays produced from a material have fixed wavelengths. When cobalt 60 decays, for example, gamma rays having energies of 1.87×10^{-13} J and 1.60×10^{-13} J (or wavelengths of 1.06×10^{-12} m and 0.93×10^{-12} m) are emitted. The gamma rays can be used as the radiation source to detect defects lying within a material.

X-rays – Inner Electron Shell Interactions X-rays, which have somewhat lower energy than gamma rays, are produced when electron in the inner shells of the atom are stimulated. The stimulus could be high-energy electrons or other x-rays. When stimulation occurs, X-rays of a wide range of energies are emitted. Both a continuous and a characteristic spectrum of X-ray are produced.

Suppose that a high-energy electron strikes a material. As the electron decelerates, energy is given up and emitted as photons. Each time the electron strikes an atom, more of its energy is given up. Each interaction, however, may be more or less severe, so the electron gives up a different fraction of its energy each time and produces photons of different wavelengths (Figure 20.2). A continuous spectrum is produced (the smooth portion of the curves in Figure 20.3). If the electron were to lose all of its energy in one impact, the minimum wavelength of the emitted photons would be equivalent to the original energy of the stimulus. The minimum wavelength of X-rays produced is called the short wavelength limit λ_{swl}. The short wavelength limit decreases, and the number and energy of the emitted photons increase, when the energy of the stimulus increases.

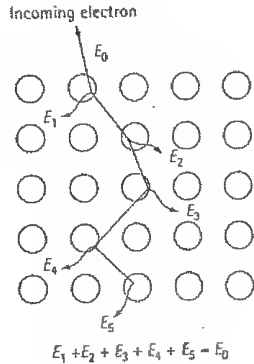


Figure 20.2
When an accelerated electron strikes and interacts with a material, its energy may be reduced in a series of steps. In the process, several photons of different energies E_1 to E_5 are emitted, each with a unique wavelength.

The incoming stimulus may have also sufficient energy to excite an electron from an inner energy level into an outer energy level. The excited electron is not stable and, to restore equilibrium, the empty inner level is filled by electrons from a higher level. This process leads to the emission of a characteristic spectrum of X-rays that is different for each type of atom.

The characteristic spectrum is produced because there are discrete energy differences between any two energy levels. When an electron drops from one level to a second level, a photon having that particular energy and wavelength is emitted. This effect is illustrated in Figure 20.4. We typically refer to the energy levels by the $K, L, M, \ldots$ designation, as described in Chapter 2. If an electron is exited from the K shell, electrons may fill that vacancy from any outer shell. Normally, electrons in the closest shells fill the vacancies. Thus, photons with energy $\Delta E = E_K - E_L$ (K_α X-rays) or $\Delta E = E_K - E_M$ (K_β X-rays) are emitted. When an electron from the M shell fills the L shell, a photon with energy $\Delta E = E_L - E_M$ (L_α X-rays) is emitted; it has a long wavelength, or low energy. Note that we need a more energetic stimulus to produce K_α X-rays than that required for L_α X-rays.

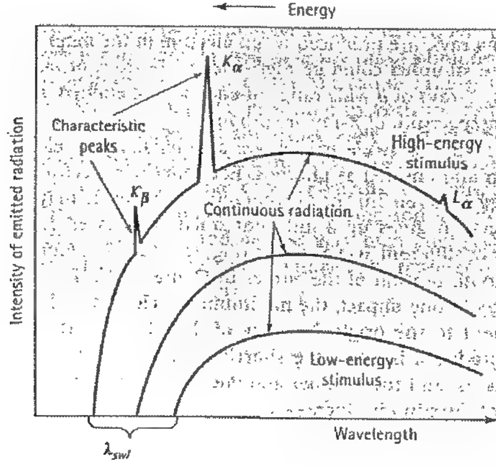


Figure 20.3
The continuous and characteristic spectra of radiation emitted from a material. Low-energy stimuli produce a continuous spectrum of low-energy, long-wavelength photons. A more intense, higher energy spectrum is emitted when the stimulus is more powerful until, eventually, characteristic radiation is observed.

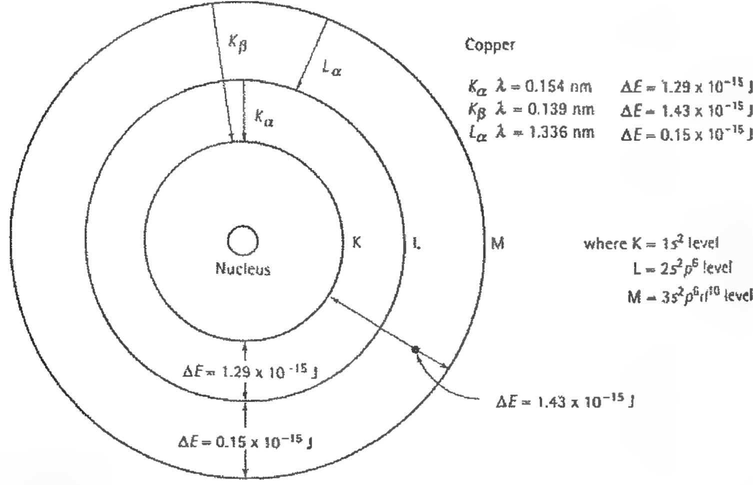


Figure 20.4
Characteristic X-rays are produced when electrons change from one energy level to a lower energy level, as illustrated here for copper. The energy and wavelength of the X-rays are fixed by the energy differences between the energy levels.

As a consequence of the emission of photons having a characteristic wavelength, a series of peaks is superimposed on the continuous spectrum (Figure 20.3). The wavelengths at which these peaks occur are peculiar to the type of atom. Thus, each element produces a different characteristic spectrum, which serves as a 'fingerprint' for that type of atom. If we match the emitted characteristic wavelengths with those expected for various elements, the identity of the material can be determined. We can also measure the intensity of the characteristic peaks. By comparing measured intensities with standard intensities, we can estimate the percentage of each type of atom in the material and, hence, we can estimate the composition of the material. We can perform this test on large samples of the material using X-ray fluorescent analysis. Or, on a microscopic scale, we can use the scanning electron microscope (SEM) to permit us to identify individual phases or even inclusions in the microstructure.

Table 20.1 Characteristic emission lines and absorption edges for selected elements.

Metal	K_α (nm)	K_β (nm)	L_α (nm)	Absorption Edge (nm)
Al	0.8337	0.7981	—	0.7951
Si	0.7125	0.6768	—	0.6745
S	0.5372	0.5032	—	0.5018
Cr	0.2291	0.2084	—	0.2070
Mn	0.2104	0.1910	—	0.1896
Fe	0.1937	0.1757	—	0.1743
Co	0.1790	0.1621	—	0.1608
Ni	0.1660	0.1500	—	0.1488
Cu	0.1542	0.1392	1.3357	0.1380
Mo	0.0711	0.0632	0.5724	0.0620
W	0.0211	0.0184	0.1476	0.0178

Note: 1nm = 10^{-9} m

Examples of a portion of the characteristic spectra for several elements are included in Table 20.1. The absorption edge in the table will be explained in a later section.

EXAMPLE 20.1

Suppose an electron accelerated at 5 000 V strikes a copper target. Will K_α, K_β, or L_α X-rays be emitted from the copper target?

SOLUTION

The electron must possess enough energy to excite an electron to a higher level, or its wavelength must be less than that corresponding to the energy difference between the shells:

$$E = (5000 \text{ eV})(1.6\times10^{-19} \text{ J/eV}) = 8\times10^{-16} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.62\times10^{-34})(3\times10^{8})}{8\times10^{-16}}$$

$$= 2.48\times10^{-10} \text{ m} = 0.248 \text{ nm}$$

For copper, K_α is 0.1542 nm, K_β is 0.1392 nm and L_α is 1.3357 nm. Therefore, the L_α peak may be produced but K_α and K_β will not.

EXAMPLE 20.2

The photograph in Figure 20.5 was obtained using a scanning electron microscope at a magnification of 1 000. The beam of electrons in the SEM was directed at the three different phases, creating X-rays and producing the characteristic peaks. From the energy specra, determine the probable identity of each phase.

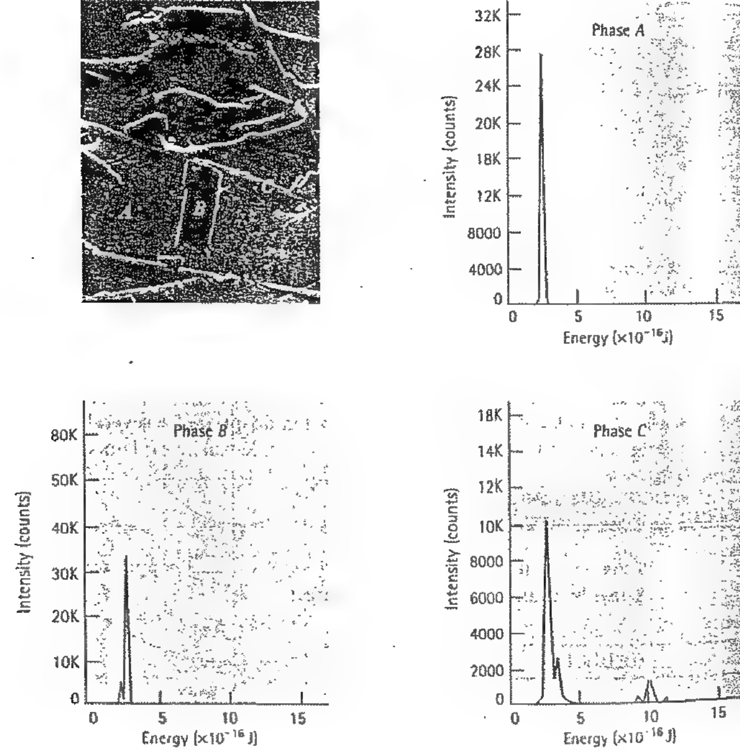


Figure 20.5
Scanning electron micrograph of a multiple-phase material. The energy distribution of emitted radiation from the three phases marked *A*, *B*, and *C* is shown. The identity of each phase is determined in Example 20.2.

SOLUTION

All three phases have an energy peak of about 2.4×10^{-16} J, which corresponds to a wavelength of:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.62\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s})(3\times10^{8}\ \mathrm{m.s^{-1}})}{(2.4\times10^{-16}\ \mathrm{J})(10^{-9}\ \mathrm{m/nm})} = 0.8275\ \mathrm{nm}$$

In a similar manner, energies and wavelengths can be found for the other peaks. These wavelengths are compared with those in Table 20.1, and the identity of the elements in each phase can be found, as summarised in the table.

Phase	Peak Energy (J)	λ (nm)	λ (Table 20.1) (nm)	Element
A	2.4×10^{-16}	0.8275	0.8337	K_α Al
B	2.4×10^{-16}	0.8275	0.8337	K_α Al
	2.72×10^{-16}	0.730	0.7125	K_α Si
C	2.4×10^{-16}	0.8275	0.8337	K_α Al
	2.72×10^{-16}	0.730	0.7125	K_α Si
	9.28×10^{-16}	0.214	0.2104	K_α Mn
	1.024×10^{-15}	0.194	0.1937	K_α Fe
	1.136×10^{-15}	0.175	0.1757	K_β Fe

Thus, phase *A* appears to be an aluminium matrix, phase *B* appears to be a silicon needle (perhaps containing some aluminium), and phase *C* appears to be an Al-Si-Mn-Fe compound. Actually, this is an aluminium-silicon alloy. The stable phases are aluminium and silicon, with inclusions forming when manganese and iron are present as impurities.

Luminescence – Outer Electron Shell Interactions Whereas X-rays are produced by electron transitions in the inner energy levels of an atom, luminescence is the conversion of radiation or other forms of energy to visible light. Luminescence occurs when the incident radiation excites electrons from the valence band, through the energy gap, and into the conduction band. The excited electrons remain in the higher energy levels only briefly. When the electrons drop back to the valence band, photons are emitted. If the wavelength of those photons is in the visible light range, luminescence occurs.

Luminescence does not occur in metals. Electrons are merely excited into higher energy levels within the unfilled valance band and, when the excited electron returns to the lower energy level, the photon that is produced has a very small energy and a wavelength longer than that of visible light [Figure 20.6(a)].

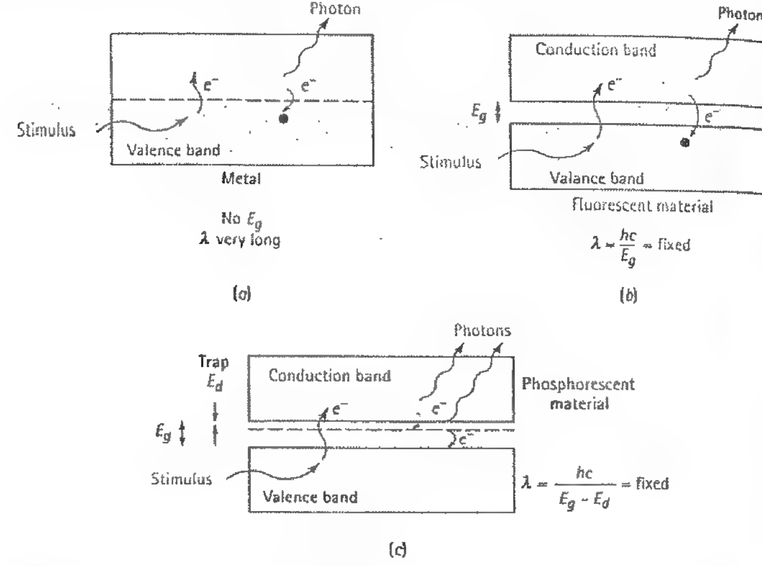


Figure 20.6
Luminescence occurs when photons have a wavelength in the visible spectrum. (a) In metals, there is no energy gap, so luminescence does not occur. (b) Fluorescence occurs when there is an energy gap. (c) Phosphorescence occurs when the photons are emitted over a period of time due to donor traps in the energy gap.

In certain ceramics and semiconductors, however, the energy gap between the valence and conduction bands is such that an electron dropping through this gap produces a photon in the visible range. Two different effects are observed in these luminescent materials: fluorescence and phosphorescence. In fluorescence, all of the excited electrons drop back to the valence band and the corresponding photons are emitted within a fraction of a second after the stimulus is removed [Figure 20.6(b)]. One wavelength, corresponding to the energy gap E_g, predominates. Fluorescent lamps, which are coated with a fluorescent material, behave in this manner. The lamp immediately ceases to emit light when the power is turned off.

In contrast, phosphorescent materials have impurities that introduce a donor level within the energy gap [Figure 20.6(c)]. The stimulated electrons first drop into the donor level and are trapped. The electrons must then escape the trap before returning to the valence band. There is a delay before the photons are emitted. When the source is removed, electrons in the traps gradually escape and emit light over some additional period of time. The intensity of the luminescence is given by

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{t}{\tau} \quad (20.2)$$

where τ is the relaxation time, a constant for the material. After time t following removal of the source, the intensity of the luminescence is reduced from I_0 to I.

Phosphorescent materials are very important in the operation of television screens. In this case, the relaxation time must not be too long or the images begin to overlap. In colour television, three types of phosphorescent materials are used; the energy gaps are engineered so that red, green, and blue colours are produced. Oscilloscope and radar screens rely on the same principle.

EXAMPLE 20.3 **Materials Selection for a Television Screen**

Select a material that will produce a blue image on a television screen.

SOLUTION

Photons having energies that correspond to the colour blue have wavelengths of about 4.5×10^{-5} cm (Figure 20.1). The energy of the emitted photons therefore is:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.62\times10^{-34}\ \text{J.s})(3\times10^{8}\ \text{m.s}^{-1})}{4.5\times10^{-7}\ \text{m}}$$
$$= 4.422\times10^{-19}\ \text{J}$$

Table 18.8 includes energy gaps for a variety of materials. None of the materials listed has an E_g of 4.422×10^{-19} J, but ZnS has an E_g of 5.671×10^{-19} J. If a suitable dopant were introduced to provide a trap $(5.671 - 4.422)\ 10^{-19} = 1.249 \times 10^{-19}$ J below the conduction band, phosphorescence would occur.

We would also need information concerning the relaxation time to ensure that phosphorescence would not persist long enough to distort the image. Typical phosphorescent materials for television screens might include $CaWO_4$, which produces photons with a wavelength of 4.3×10^{-7} m (blue). This material has a relaxation time of 4×10^{-6} s. ZnO doped with excess zinc produces photons with a wavelength of 5.1×10^{-7} m (green), whereas $Zn_3(PO_4)_2$ doped with manganese gives photons with a wavelength of 6.45×10^{-7} m (red).

Light-Emitting Diodes – Electroluminescence Luminescence can be used to advantage in creating light-emitting diodes (LEDs). LEDs are used to provide the display for watches, clocks, calculators and other electronic devices. The stimulus for these devices is an externally applied voltage, which causes electron transitions and electroluminescence. LEDs are *p-n* junction devices engineered so that the E_g is in the visible spectrum (often red). A voltage applied to the diode in the forward-bias direction causes holes and electrons to recombine at the junction and emit photons (Figure 20.7). GaAs, GaP, GaAlAs, and GaAsP are typical materials for LEDs.

Lasers – Amplification of Luminescence The laser (*l*ight *a*mplification by *s*timulated *e*mission of *r*adiation) is another example of a special application of luminescence. In certain materials, electrons excited by a stimulus (such as the flash tube shown in Figure 20.8) produce photons which, in turn, excite additional photons of identical wavelength. Consequently, a large amplification of the photons emitted in the material.

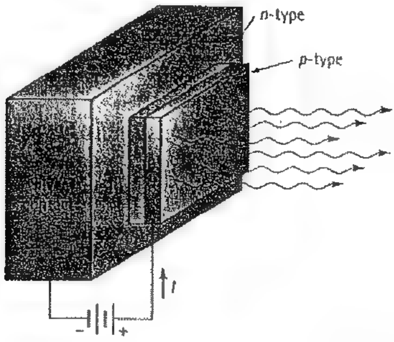


Figure 20.7
Diagram of a light-emitting diode (LED). A forward-bias voltage across the p-n junction produces photons.

occurs. By proper choice of stimulant and material, the wavelength of the photons can be in the visible range. The output of the laser is a beam of photons that are parallel, of the same wavelength, and coherent. In a *coherent* beam, the wavelike nature of the photons is in phase, so that destructive interference does not occur. Lasers are useful in heat treating and melting of metals, welding, surgery, mapping, transmission and processing of information, and a variety of other applications, including reading of the compact disks used to produce noise-free stereo recordings.

A variety of materials are used to produce lasers. Ruby, which is Al_2O_3 doped with a small amount of Cr_2O_3, and yttrium aluminium garnet (YAG) doped with neodymium are two common solid-state lasers. Other lasers are based on Co_2 gas.

Semiconductor lasers such as GaAs, which have an energy gap corresponding to a wavelength in the visible range, are also used. Figure 20.9 illustrates how a semiconductor laser might operate. When the semiconductor is excited by a voltage applied to the device, electrons jump from the valence band to the conduction band, leaving behind holes in the valence band. When an electron collapses back to the valence band and recombines with a hole, a photon having an energy and wavelength equivalent to the energy gap produced. This photon stimulates another electron to drop from the conduction band to the valence band, creating a second photon having an identical wavelength and a frequency that is in phase with the first photon. A mirror at one end of the laser crystal completely reflects the photons, trapping them within the semiconductor. The reflected photons stimulate even more recombinations, until an intense wave of photons is produced. The photons then reach the other end of the crystal, which

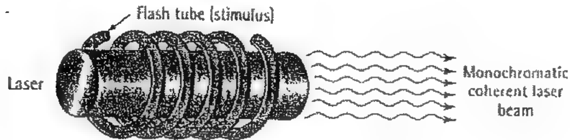


Figure 20.8
The laser converts a stimulus into a beam of coherent photons.

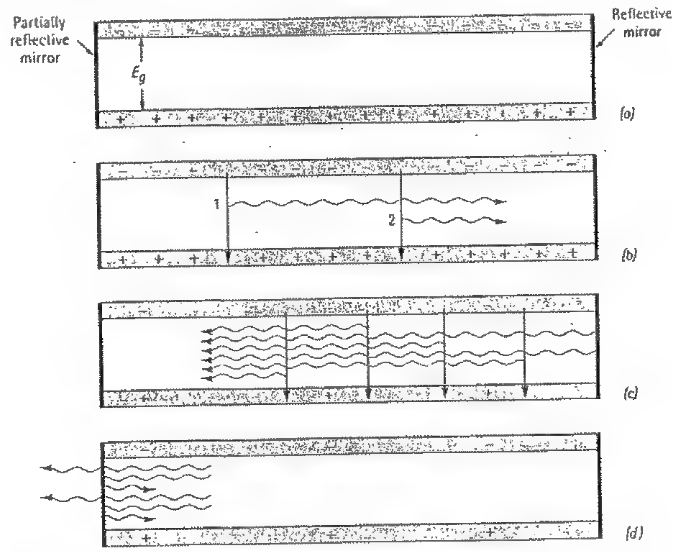


Figure 20.9
Creation of a laser beam from a semiconductor: (*a*) Electrons are excited into the conduction band by an applied voltage. (*b*) Electron 1 recombines with a hole to produce a photon. The photon stimulates the emission of photon 2 by a second recombination. (*c*) Photons reflected from the mirrored end stimulate even more photons. (*d*) A fraction of the photons are emitted as a laser beam, while the rest are reflected to stimulate more recombinations.

is only partly mirrored. A fraction of the photons emerge from the crystal as a monochromatic, coherent laser beam, while the rest of the photons remain in the crystal to stimulate further recombinations. The applied voltage ensures that a steady source of excited electrons is available to produce additional photons; a continuous laser beam is therefore produced. Figure 20.10 schematically depicts one design for a semiconductor laser.

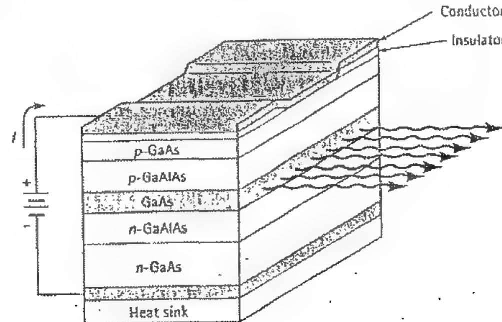


Figure 20.10
Schematic cross-section of a GaAs laser. Because the surrounding p- and n-type GaAlAs layers have a higher energy gap and a lower index of refraction than GaAs, the photons are trapped in the active GaAs layer.

20

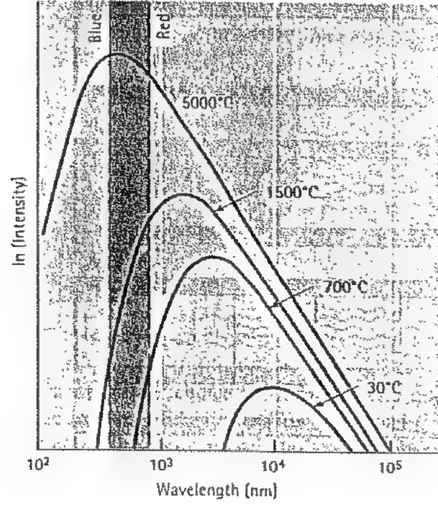


Figure 20.11
Intensity in relation to wavelength of photons emitted thermally from a material. As the temperature increases, more photons are emitted from the visible spectrum.

Thermal Emission When a material is heated, electrons are thermally excited to higher energy levels, particularly in the outer energy levels where the electrons are less tightly bound to the nucleus. The electrons immediately drop back to their normal levels and release photons, an event known as thermal emission.

As the temperature increases, thermal agitation increases and the maximum energy of the emitted photons increases. A continuous spectrum of radiation is emitted, with a minimum wavelength and an intensity distribution dependent on the temperature. The photons may include wavelengths in the visible spectrum; consequently the colour of the material changes with temperature. At low temperatures, the wavelength of the radiation is too long to be visible. As the temperature increases, emitted photons have shorter wavelengths. At 700°C we begin to see a reddish tint; at 1500°C the orange and red wavelengths are emitted (Figure 20.11). Higher temperatures produce all wavelengths in the visible range, and the emitted spectrum is white light. By measuring the intensity of a narrow band of the emitted wavelengths with a pyrometer, we can estimate the temperature of the material.

20.4 Interaction of Photons with a Material

Photons cause a number of optical phenomena when they interact with the electronic or crystal structure of a material (Figure 20.12). If incoming photons interact with valence electrons, several things may happen. The photons may give up their energy to the material, in which case *absorption* occurs. Or the photons may give up their energy, but photons of identical energy are immediately emitted by the material; in this case, *reflection* occurs. Finally, the photons may not interact with the electronic structure of the material; in this case, *transmission* occurs. Even in transmission, however, photons are changed in velocity and *refraction* occurs.

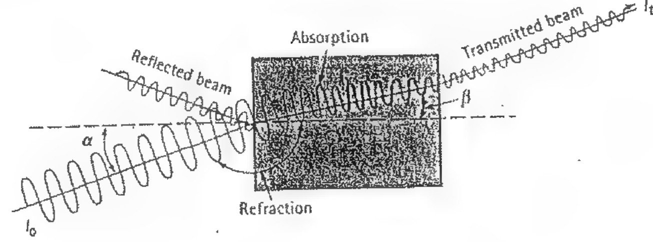


Figure 20.12
Interaction of photons with a material. In addition to reflection, absorption, and transmission, the beam changes direction, or is refracted. The change in direction is given by the index of refraction n.

As Figure 20.12 illustrates, an incident beam of intensity I_0 may be partly reflected, partly absorbed, and partly transmitted. The intensity of the incident beam can therefore be expressed as

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \tag{20.3}$$

where I_r is the portion of the beam that is reflected, I_a is the portion that is absorbed, and I_t is the portion finally transmitted through the material. Reflection may occur at both the front and back surfaces of the material. Several factors are important in determining the behaviour of the photons in the material, with the energy required to excite an electron to a higher energy state being of particular importance.

Let's examine each of these four phenomena. We begin with refraction, since it is related to reflection and transmission.

Refraction Even when a photon is transmitted, the photon causes polarisation of the electrons in the material and, by interacting with the polarised material, loses some of its energy. The speed of light in a material (v) can be related to the ease with which a material polarises both electrically (permittivity) and magnetically (permeability), or

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}} \tag{20.4}$$

Generally optical materials are not magnetic and permeability can be neglected.

Because the speed of the photons decreases, the beam of photons changes direction when it enters the material (Figure 20.12). Suppose photons travelling in a vacuum impinge on a material. If α and β, respectively, are the angles that the incident and refracted beams make with the normal to the surface of the material, then:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_{\text{vacuum}}}{\lambda} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \tag{20.5}$$

The ratio n is the index of refraction, c is the speed of light in a vacuum, and v is the speed of light in the material. Typical values of the index of refraction for several materials are listed in Table 20.2.

Table 20.2 Index of refraction of selected materials for photons of wavelength 589 nm.

Material	Index of Refraction
Air	1.00
Ice	1.309
Water	1.333
SiO_2 (glass)	1.46
SiO_2 (quartz)	1.55
Typical glasses	1.50
Leaded glass	2.50
TiO_2	1.74
Silicon	3.49
Diamond	2.417
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	1.35
Polyethylene	1.52
Epoxy	1.58
Polystyrene	1.60

If the photons are travelling in Material 1, instead of in a vacuum, and then pass into Material 2, the velocities of the incident and refracted beams depend on the ratio between their indices of refraction, again causing the beam to change direction:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \tag{20.6}$$

We can use the latter expression to determine whether the beam will be transmitted as a refracted beam or be reflected. A beam travelling through Material 1 is reflected rather than transmitted if the angle β becomes 90°.

More interaction of the photons with the electronic structure of the materials occurs when the material is easily polarised. Consequently, we expect to find a relationship between the index of refraction and the dielectric constant κ of the material. From Equation 20.5, and for nonmagnetic materials:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{\mu_0\varepsilon_0}} \cong \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} = \sqrt{\kappa} \tag{20.7}$$

The index of refraction is also larger for denser materials (such as glasses containing PbO), leading to the exceptional appearance of fine crystal glassware. However, n is not a constant for a particular material; the frequency, or wavelength, of the photons affects the index of refraction.

EXAMPLE 20.4 Design of a Fibre Optic System

In designing a fibre optic transmission system, we plan to introduce a beam of photons from a laser into a glass fibre having an index of refraction of 1.5. Design a system to introduce the beam with a minimum of leakage of the beam from the fibre.

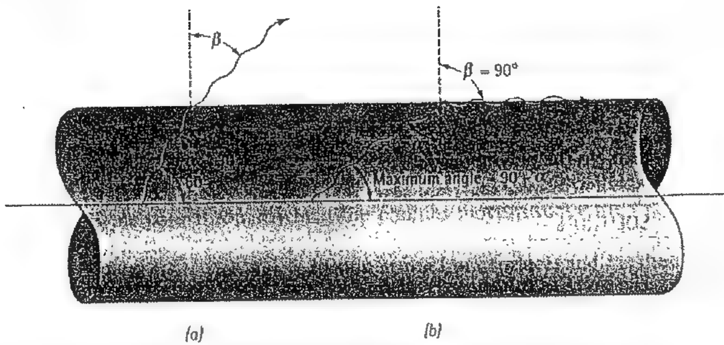


Figure 20.13
Diagram of light beam in glass fibre for Example 20.5: (a) calculation of angle β and (b) calculation of maximum angle α.

SOLUTION

To prevent leakage of the beam, the angle β must be at least 90°. Suppose that the photons enter at a 60° angle to the axis of the fibre. From Figure 20.13, we find that $\alpha = 90 - 60 = 30°$. If we let the glass be Material 1 and if the glass fibre is in air ($n = 1.0$), then from Equation 20.6:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \quad \text{or} \quad \frac{1}{1.5} = \frac{\sin 30}{\sin\beta}$$

$$\sin\beta = 1.5\sin 30 = 1.5(0.50) = 0.75 \quad \text{or} \quad \beta = 48.6°$$

Because β must be less than 90°, photons escape from the fibre. To prevent transmission, we must introduce the photons at a shallower angle, giving $\beta = 90°$.

$$\frac{1}{1.5} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{\sin\alpha}{\sin 90°} = \sin\alpha$$

$$\sin\alpha = 0.6667 \quad \text{or} \quad \alpha = 41.8°$$

If the angle between the beam and the axis of the fibre is 90 – 41.8 = 48.2° or less, the beam is reflected.

If the fibre were immersed in water ($n = 1.333$), then:

$$\frac{1.333}{1.5} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{\sin\alpha}{\sin 90°} = \sin\alpha$$

$$\sin\alpha = 0.8887 \quad \text{or} \quad \alpha = 62.7°$$

In water, the photons would have to be introduced at an angle of less than 90 – 62.7 = 27.3° in order to prevent transmission.

EXAMPLE 20.5

Suppose a beam of photons in a vacuum strikes a sheet of polyethylene at an angle of 10° to the normal of the surface of the polymer. Calculate the index of refraction of polyethylene and find the angle between the incident beam and the beam as it passes through the polymer.

SOLUTION

The index of refraction is related to the dielectric constant. From Table 18.9, $\kappa = 2.3$:

$$n = \sqrt{\kappa} = \sqrt{2.3} = 1.52$$

The angle β is:

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

$$\sin\beta = \frac{\sin\alpha}{n} = \frac{\sin 10^\circ}{1.52} = \frac{0.174}{1.52} = 0.114$$

$$\beta = 6.56^\circ$$

Reflection When a beam of photons strikes a material, the photons interact with the valence electrons and give up their energy. In metals, the valence bands are unfilled and radiation of almost any wavelength excites the electrons into higher energy levels. One might expect that, if the photons are totally absorbed, no light would be reflected and the metal would appear to be black. In aluminium or silver, however, photons of almost identical wavelength are immediately re-emitted as the excited electrons return to their lower energy levels – that is, reflection occurs. Since virtually all of the visible spectrum is reflected, these metals have a white, or silvery, colour.

The reflectivity R gives the fraction of the incident beam that is reflected and is related to the index of refraction. If the material is a vacuum or in air:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{20.8}$$

If the material is in some other medium with an index of refraction of n_i, then:

$$R = \left(\frac{n-n_i}{n+n_i}\right)^2 \tag{20.9}$$

Materials with a high index of refraction have a higher reflectivity than materials with a low index. Because the index of refraction varies with the wavelength of the photons, so too does the reflectivity.

In metals, the reflectivity is typically on the order of 0.9 to 0.95, whereas the reflectivity of typical glasses is nearer to 0.05. The high reflectivity of metals is one reason that they are *opaque*.

Absorption That portion of the incident beam that is not reflected by the material is either absorbed or transmitted through the material. The fraction of the beam that is absorbed is related to the thickness of the material and the manner in which the photons interact with the material's structure. The intensity of the beam after passing through the material is given by

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \tag{20.10}$$

where x is the path through which the photons move (usually the thickness of the material), μ is the linear absorption coefficient of the material for the photons, I_0 is the intensity if the beam after reflection at the front surface, and I is the intensity of the beam when it reaches the back surface.

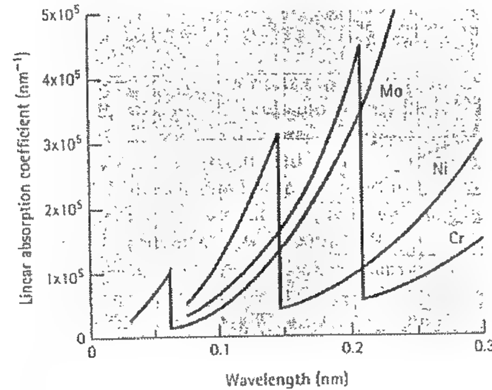


Figure 20.14
The linear absorption coefficient relative to wavelength for several metals. Note the sudden decrease in absorption coefficient for wavelengths greater than the absorption edge.

Absorption occurs by several mechanisms. In *Raleigh scattering*, the photon interacts with the electrons orbiting an atom and is deflected without any change in photon energy; this outcome is more significant for high atomic number atoms and low photon energies. *Compton scattering* is caused by an interaction between the photon and orbiting electrons, causing the electron to be ejected from the atom and, consequently, consuming some of the energy of the photon. Again, higher atomic number atoms and low photon energies cause more scattering. The *photoelectric effect* occurs when the energy of the photon is consumed by breaking the bond between an electron and its nucleus. As the energy of the photon increases (or the wavelength decreases, *see* Figure 20.14), less absorption occurs until the photon has an energy equal to that of the binding energy. At this energy, the absorption coefficient increases significantly. The energy, or wavelength, at which this occurs is called the absorption edge. In Figure 20.14, the abrupt change in absorption coefficient corresponds to the energy required to remove an electron for the K shell of the atom; this absorption edge is important in certain X-ray analytical techniques, as illustrated in Example 20.6.

EXAMPLE 20.6 Materials Selection for an X-ray Filter

Select a filter that preferentially absorbs K_β X-rays from the nickel spectrum but permits K_α X-rays to pass with little absorption.

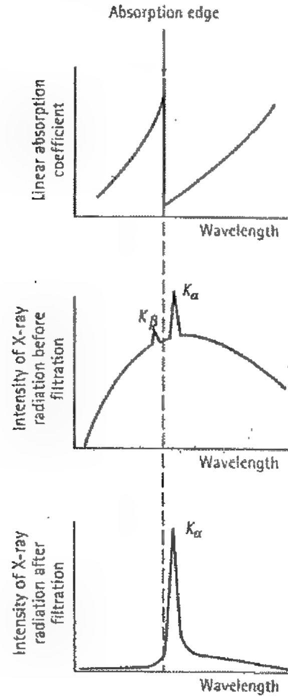


Figure 20.15
Elements have a selective lack of absorption of certain wavelengths. If a filter is selected with an absorption edge between the K_α and K_β peaks of an X-ray spectrum, all X-rays except K_α are absorbed (for Example 20.6).

SOLUTION

When determining crystal structure or identifying unknown materials using various X-ray diffraction techniques, we prefer to use X-rays of a single wavelength. If both K_α and K_β characteristics peaks are present and interact with the material, analysis becomes much more difficult.

However, we can use the selective absorption, or the existence of the absorption edge, to isolate the K_α peak. Table 20.1 includes the information that we need. If a filter material is selected such that the absorption edge lies between the K_α and K_β wavelengths, then the K_β is almost completely absorbed, whereas the K_α is almost completely transmitted. In nickel, $K_\alpha = 0.1660$ nm and $K_\beta = 0.1500$ nm. A filter with an absorption edge between these characteristic peaks will work. Cobalt, with an absorption edge of 0.1608 nm, would be our choice. Figure 20.15 shows how this filtering process occurs.

In metals, the absorption coefficient tends to be large [Figure 20.16(a)], particularly in the visible light spectrum. Because there is no energy gap in metals, virtually any photon has sufficient energy to excite an electron into a higher energy level, thus absorbing the energy of the excited photon. Insulators, on the contrary, possess a large energy gap between the valence and conduction bands. If the energy of the incident photons is less than the energy gap, no electrons gain enough energy to escape the valence band, and therefore absorption does not occur [Figure 20.16(b)]. When the photons do not interact with imperfections in the material, the material is said to be *transparent*. This is the case for glass, many high-purity crystalline ceramics, and amorphous polymers such as acrylics, polycarbonates, and polysulphones.

In semiconductors, the energy gap is smaller that in insulators, particularly in extrinsic semiconductors that contain donor or acceptor energy levels. In intrinsic semiconductors, absorption occurs when the photons have energies exceeding the energy gap E_g, whereas transmission occurs for less energetic photons [Figure 20.16 (b)]. In extrinsic semiconductors, absorption occurs when photons have energies greater than E_a or E_d [Figure 20.16(c)]. Semiconductors are therefore opaque to short-wavelength radiation but transparent to long-wavelength photons. For example, silicon and germanium appear opaque to visible light, but they are transparent to the longer wavelength infrared radiation.

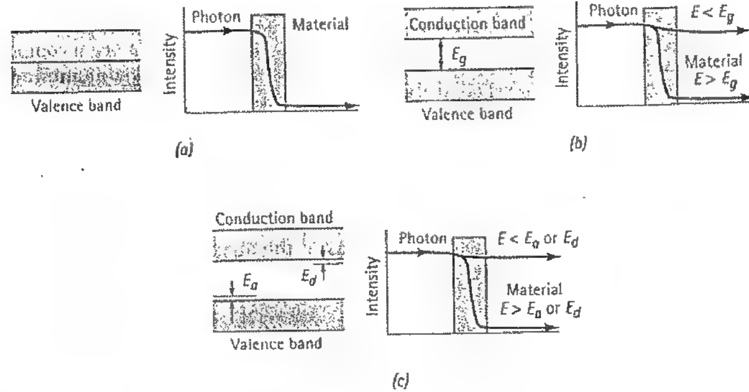


Figure 20.16
Relationships between absorption and the energy gap: (a) metals, (b) insulators and intrinsic semiconductors, and (c) extrinsic semiconductors.

EXAMPLE 20.7

Determine the critical energy gaps that provide complete transmission and complete absorption of photons in the visible spectrum.

SOLUTION

The visible light spectrum varies from 4×10^{-7} m to 7×10^{-7} m. The E_g required to ensure that no photons in the visible spectrum are absorbed is:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.62\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(3\times10^{8}\,\text{m.s}^{-1})}{(4\times10^{-7}\,\text{m})}$$

$$= 4.965\times10^{-19}\,\text{J}$$

The E_g below which all the photons in the visible spectrum are absorbed is:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.62\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(3\times10^{8}\,\text{m.s}^{-1})}{(7\times10^{-7}\,\text{m})}$$

$$= 2.837\times10^{-19}\,\text{J}$$

For materials with an intermediate E_g, a portion of the photons in the visible spectrum will be absorbed.

EXAMPLE 20.8 **Design of an X-ray Filter**

Design a filter to transmit at least 95% of the energy of a beam composed of zinc K_α X-rays, using aluminium as the shielding material. (The aluminium has a linear absorption coefficient of 1.08×10^4 m^{-1}.) Assume no loss to reflection.

SOLUTION

Assuming that no losses are caused by reflection of X-rays from the aluminium, we need simply to design the thickness of the aluminium required to transmit 95% of the incident intensity. The final intensity will therefore be $0.95I_0$. Thus:

$$\ln\left(\frac{0.95I_0}{I_0}\right) = -(1.08\times10^4)(x)$$

$$\ln(0.95) = -0.051 = -1.08\times10^4 x$$

$$x = \frac{-0.051}{(-1.08\times10^4)} = 4.7\times10^{-6}\,\text{m} = 0.0047\,\text{mm}$$

We would like to roll the aluminium to a thickness of 0.0047 mm or less. The filter could be thicker if a material were selected that has a lower linear absorption coefficient for zinc K_α X-rays.

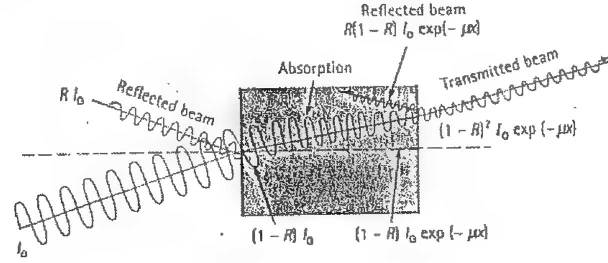


Figure 20.17
Fractions of the original beam that are reflected, absorbed, and transmitted.

Transmission The fraction of the beam that is not reflected or absorbed is transmitted through the material. Using the following steps, we can determine the fraction of the beam that is transmitted (see Figure 20.17):

1. If the incident intensity is I_0, then the loss due to reflection at the front face of the material is RI_0. The fraction of the incident beam that actually enters the materials is $I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0$:

$$I_{\text{reflected at front surface}} = RI_0$$

$$I_{\text{after reflection}} = (1 - R)I_0$$

2. A portion of the beam that enters the material is lost by absorption. The intensity of the beam after passing through a material having a thickness x is:

$$I_{\text{after absorption}} = (1 - R)I_0 \exp(-\mu x)$$

3. Before the partially absorbed beam exits the material, reflection occurs at the back surface. The fraction of the beam that reaches the back surface and is reflected is:

$$I_{\text{reflected at back surface}} = R(1 - R)I_0 \exp(-\mu x)$$

4. Consequently, the fraction of the beam that is completely transmitted through the material is:

$$I_{\text{transmitted}} = I_{\text{after absorption}} - I_{\text{reflected at back}}$$

$$= (1 - R)I_0 \exp(-\mu x) - R(1 - R)I_0 \exp(-\mu x)$$

$$= (1 - R)(1 - R)I_0 \exp(-\mu x)$$

$$I_t = I_0(1 - R)^2 \exp(-\mu x) \qquad (20.11)$$

Again, however, the intensity of the transmitted beam depends on the wavelength of the photons in the beam. Suppose that a beam of white light (containing photons of all wavelengths in the visible spectrum) impinges on a material. If the same fraction of the photons having different wavelength is absorbed, reflected, and therefore transmitted, the transmitted beam would also be white light, or colourless. This is what we find in materials such as diamond. If, however, longer wavelength photons (red, orange, etc.) are absorbed more than the shorter wavelength photons, we expect the transmitted light to appear blue or green.

The intensity of the transmitted beam also depends on microstructural features. Porosity in glasses scatters photons; even a small amount of porosity (less than 1 volume percent) may make the glass opaque. Crystalline precipitates, particularly those that have a much different index of refraction than the matrix material, also cause scattering. These crystalline *opacifiers* cause a glass, which normally may have excellent transparency, to become translucent or even opaque. Typically smaller pores or precipitates cause a greater reduction in transmission of the photons.

EXAMPLE 20.9 Design of a Radiation Shield

A material has a reflectivity of 0.15 and an absorption coefficient of 1×10^4 m^{-1}. Design a shield that will permit only 1% of the incident radiation from being transmitted through the material.

SOLUTION

From Equation 20.11, the fraction of the incident intensity that will be transmitted is:

$$\frac{I_t}{I_0} = (1-R)^2 \exp(-\mu x)$$

$$0.01 = (1-0.15)^2 \exp(-1\times10^4 x)$$

$$\frac{0.01}{(0.85)^2} = 0.01384 = \exp(-10^4 x)$$

$$\ln(0.01384) = -4.28 = -10^4 x$$

$$x = 4.28\times10^{-4} \text{ m} = 0.428 \text{ mm}$$

The material should have a thickness of 0.428 mm in order to transmit 1% of the incident radiation.

If we wished, we could determine the amount of radiation lost in each step:

Reflection at the front face: $I_r = RI_0 = 0.15\ I_0$

Energy after reflection: $I = I_0 - 0.15\ I_0 = 0.85\ I_0$

Energy after absorption: $I_a = (1-R)I_0 \exp[(-1\times10^4)(4.28\times10^{-4})] = 0.0118\ I_0$

Energy due to absorption: $0.85\ I_0 - 0.0118\ I_0 = 0.838\ I_0$

Reflection at the back face: $I_r = R(1-R)I_0 \exp(-\mu x)$

$$= (0.15)(1-0.15)I_0 \exp[-(1\times10^4)(4.28\times10^{-4})]$$

$$= 0.0018\ I_0$$

Selective Absorption, Transmission, or Reflection Unusual optical behaviour is observed when photons are selectively absorbed, transmitted, or reflected. We have already found that semiconductors transmit long-wavelength photons but absorb short-wavelength radiation. There are a variety of other cases in which similar selectivity produces unusual optical properties.

Table 20.3 Effect of ions on colours produced in glasses.

Ion	Colour
Cr^{2+}	Blue
Cr^{3+}	Green
Cu^{2+}	Blue-green
Mn^{3+}	Orange
Fe^{2+}	Blue-green
U^{6+}	Yellow

In certain materials, replacement of normal ions by transition or rare earth elements produces a *crystal field*, which creates new energy levels within the structure. This phenomenon occurs when Cr^{3+} ions replace Al^{3+} ions in Al_2O_3. The new energy levels absorb visible light in the violet and green-yellow portions of the spectrum. Red wavelengths are transmitted, giving the reddish colour in ruby. In addition, the chromium ion replacement creates an energy level that permits luminescence to occur when the electrons are excited by a stimulus. Lasers produced from chromium-doped ruby produce a characteristic red beam because of this.

Glasses can also be doped with ions that produce selective absorption and transmission (Table 20.3). For example, polychromic glass, used for sunglasses, contains silver atoms. The glass darkens in sunlight but becomes transparent in darkness. In bright light, the silver ions in the glass gain an electron through excitation by the photons and are reduced from Ag^+ to metallic silver atoms. Thus, absorption of photons occurs. When the incoming light diminishes in intensity, the silver reverses to silver ions and no absorption occurs.

Electron or hole traps, called *F-centres*, can also be present in crystals. When fluorite (CaF_2) is produced so that there is excess calcium, a fluoride ion vacancy is produced. To maintain electrical neutrality, an electron is trapped in the vacancy, producing energy levels that absorb all visible photons, with exception of purple.

Polymers – particularly those containing an aromatic ring in the backbone – can have complex covalent bonds that produce an energy level structure that causes selective absorption. For this reason, chlorophyll in plants appears green and haemoglobin in blood appears red.

EXAMPLE 20.10 Design of a 'Stealthy' Aircraft

Suggest design guidelines that would create an aircraft that cannot be detected by radar.

SOLUTION

Radar is electromagnetic radiation, typically in the microwave portion of the spectrum. To detect an aircraft by radar, some portion of the microwave must be reflected from the aircraft and returned to a radar receiver. Several approaches can be considered to reduce the radar signature from an aircraft:

1. We might make the aircraft from materials that are transparent to radar. Many polymers, polymer-matrix composites, and ceramics satisfy this requirement.
2. We might design the aircraft so that the radar signal is reflected at severe angles from the source. This could be done with flat surfaces at more than about a 30° angle from the horizontal, or by assuring that all surfaces are curved to help reflect the radar at a variety of angles.
3. The internal structure of the aircraft also can be made to absorb the radar. For example, use of a honeycomb material in the wings may cause the radar waves to be repeatedly reflected within the material. The honeycomb can also be filled with an absorbing material to hasten the dissipation of the radar energy.
4. We might make the aircraft less visible by selecting materials that have electronic transitions of the same energy as the radar. Carbon fibres in a polymer matrix and carbon-carbon composites at high-temperature locations in the aircraft accomplish this end. Coatings containing ferrimagnetic ceramic ferrites on an aircraft skin absorb radar waves and convert the energy to heat, but these materials are very heavy. Dielectrics, which typically are lighter in weight, can be engineered to absorb radiation of the appropriate frequency.

Photoconduction Photoconduction occurs in semiconducting materials if the semiconductor is part of an electrical circuit. In this case, the stimulated electrons produce a current rather than an emission (Figure 20.18). If the energy of an incoming photon is sufficient, an electron is excited into the conduction band or a hole is created in the valence band and the electron or hole then carries a charge through the circuit. The maximum wavelength of the incoming photon required to produce photoconduction is related to the energy gap in the semiconductive material.

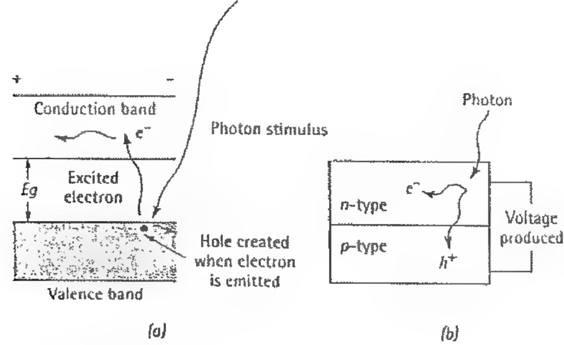


Figure 20.18
(a) Photoconduction in semiconductors involves absorption of a stimulus by exciting electrons from the valence band to the conduction band. Rather than dropping back to the valence band to cause emission, the excited electrons carry a charge through an electrical circuit. (b) A solar cell takes advantage of this effect.

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{E_g} \qquad (20.12)$$

We can use this principle for 'electric eyes' that open or close doors or switches when a beam of light focused on a semiconductive material is interrupted. Note that photoconduction is the inverse of luminescence and LEDs. In the present case, photons produce a voltage and current, whereas voltage in an LED produces photons and light.

Solar cells are *p-n* junctions designed so that photons excite electrons into the conduction band. The electrons move to the *n*-side of the junction, while holes move to the *p*-side of the junction. This movement produces a contact voltage due to the charge imbalance. If the junction device is connected to an electric circuit, the junction acts as a battery to power the circuit.

20.5 Photonic Systems and Materials

Photonic systems use light to transmit information. Telephone communication systems, for instance, use fibre optics as a means for transmitting larger numbers of messages than can be transmitted using conventional techniques. Supercomputers may rely on photonic systems rather than the present electronic systems based largely on transport of electrons through silicon semiconducting devices.

A photonic system must generate a light signal from some other source, such as an electrical signal, transmit the light to a receiver, process the data received, and convert the data to a usable form (Figure 20.19). Photonic materials are required for this purpose. Most of the principles and materials presently utilised in photonic systems have already been introduced in the previous sections. Let us now review these materials in the context of an actual system, pointing out some of the special requirements that are needed.

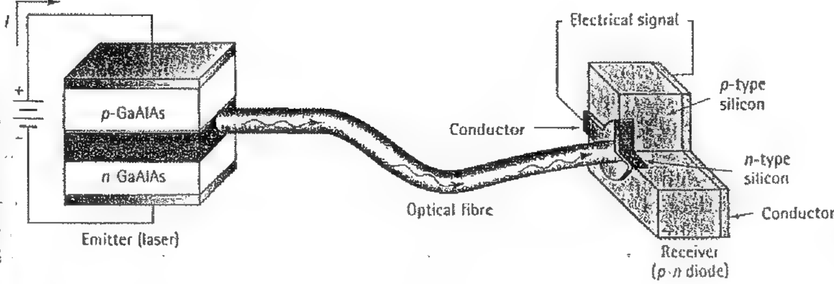


Figure 20.19
A photonic system for transmitting information involves a laser or LED to generate photons from an electrical signal, optical fibres to transmit the beam of photons efficiently, and an LED receiver to convert the photons back into an electrical signal.

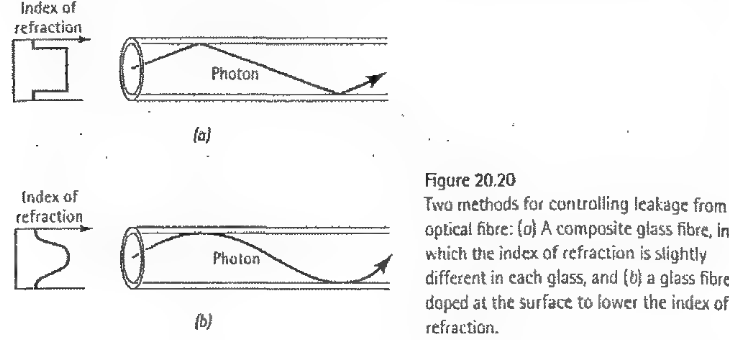


Figure 20.20
Two methods for controlling leakage from an optical fibre: (a) A composite glass fibre, in which the index of refraction is slightly different in each glass, and (b) a glass fibre doped at the surface to lower the index of refraction.

Generating the Signal In order to best transmit and process information, the light should be coherent and monochromatic. Thus, a laser is an ideal method for generating the photons. The Group III-V semiconductors such as GaAs, GaAlAs, and InGaAsP have energy gaps that provide emitted photons in the visible spectrum. Lasers built from these materials can be energised by a voltage, thereby generating a laser beam. Light-emitting diodes are a second device that can be used to produce the photons.

By varying the voltages applied to these devices, the intensity if the photon beam can be varied. The intensity of the beam can then be exploited to convey information.

Transmitting the Beam Waveguides composed of glass fibres transmit the light from the source to the receiver. In order for the optical fibres to transmit light long distances efficiently, the glass must have exceptional transparency and must not leak any light.

The index of refraction is important when considering losses due to leakage. In previous section, we found that light will be reflected if the index of refraction of the surroundings is less than that of the fibre, provided that the angle between the beam and the length of the fibre is sufficiently small. Optical fibres are often a composite glass material, with the central core having a higher index of refraction than the glass sheath. The difference in index of refraction helps keep the beam within the central core, and the beam travels the path shown in Figure 20.20(a).

Even if the angle between the beam and the fibre is small, the distance that the beam must travel through a composite fibre is considerably longer than the fibre itself, due to sharp reflections that are involved at the distinct boundary between the two types of glass. More complex fibres contain a core glass that is doped at the surface with B_2O_3 or GeO_2; these dopants gradually lower the index of refraction near the surface of the fibre. The gradual change in index allows the beam of light to change direction gradually, rather than sharply, reducing the total path it must follow. The more complex fibres help to transmit a less distorted signal, particularly in long fibres.

Receiving the Signal Either the light-emitting diodes that might be used to generate a signal or more conventional silicon semiconductor diodes can receive the signal. When a photon reaches the *p-n* diode, an electron is excited into the conduction

band, leaving behind a hole. If voltage is applied to the diode, the electron-hole pair creates a current that is amplified and further processed.

Processing the Signal Normally the received signal is immediately converted into an electric signal and then processed using conventional silicon-based semiconductor devices. However, certain materials, such as $LiNbO_3$, have a non-linear optical response. When a beam of photons is received by such a material, the material can act as a transistor and amplify the signal or act as a switch (or a logic gate in a computer) and control the path of the beam. Development of photonic transistors could lead to an optically based computer.

SUMMARY

- The optical properties of materials are determined by their emission and interaction with electromagnetic radiation, or photons. Emission of photons occurs by transactions in the atom structure of the material:
    - Gamma rays are produced by the decay of unstable nuclei in some materials. The energy of the gamma rays from a particular type of atom is fixed.
    - X-rays are produced by electronic transistors in the inner energy levels of atoms. Atoms of each element produce a characteristic spectrum that permits the use of X-ray emission to identify materials.
    - Photons in or near the visible portion of the electromagnetic spectrum are produced by electronic transitions in the outer energy levels of atoms. This behaviour, called luminescence, requires an energy gap between the valence and conductive bands, with photons of energy equal to the energy gap being emitted. Fluorescence, phosphorescence, electroluminescence (used in light-emitting diodes), and lasers are examples of luminescence.
    - Photons are emitted by thermal excitation, with photons in the visible portion of the spectrum produced when the temperature is sufficiently high.
- Interactions between a material and the emitted photons provide many optical properties:
    - Refraction, or changing the direction of photons, occur as a result of polarisation of a material. The index of refraction describes the distortion of the beam of photons.
    - Reflection occurs when photons are absorbed by the material and immediately re-emitted from a material.
    - Absorption occurs when photons lose their energy to atoms in a material, either by exciting electrons or by scattering. The linear absorption coefficient helps describe the degree of absorption.
    - Photoconduction occurs when photons excite electrons in a material, creating a voltage.

GLOSSARY

Absorption edge
The wavelength at which the absorption characteristics of a material abruptly change.

Characteristic spectrum
The spectrum of radiation emitted from a material that occurs at fixed wavelengths corresponding to particular energy level differences within the atomic structure of the material.

Continuous spectrum
Radiation emitted from a material having all wavelengths longer than a critical short wavelength limit.

Electroluminescence
Use of an applied electrical signal to stimulate photons from a material.

Fluorescence
Emission of radiation from a material only when the material only when the material is actually being stimulated.

Index of refraction
Relates the change in velocity and direction of radiation as it passes through a transparent medium.

Laser
A beam of monochromatic coherent radiation produced by the controlled emission of photons.

Light-emitting diodes (LEDs)
Electronic *p-n* junction devices that convert an electrical signal into visible light.

Linear absorption coefficient
Describes the ability of a material to absorb radiation (m^{-1}).

Luminescence
Conversion of radiation to visible light.

Phosphorescence
Emission of radiation from a material after the stimulus is removed.

Photoconduction
Production of a voltage due to stimulation of electrons into the conduction band by light radiation.

Photons
Energy or radiation produced from atomic, electronic, or nuclear sources that can be treated as particles or waves.

Reflectivity
The percentage of incident radiation that is reflected.

Relaxation time
The time required for $1/e$ of the electrons to drop from the conduction band to the valence band in luminescence.

Short wavelength limit
The shortest wavelength or highest energy radiation emitted from a material under particular conditions.

Solar cell
p-n junction devices that create a voltage due to excitation by photons.

Thermal emission
Emission of photons from a material due to excitation of the material by heat.

X-rays
Electromagnetic radiation produced by changes in the electronic structure of atoms.

PROBLEMS

20.1 What voltage must be applied to a tungsten filament to produce a continuous spectrum of X-rays having a minimum wavelength of 0.09 nm?

20.2 A tungsten filament is heated with a 12400 V power supply. What is

(a) the wavelength and

(b) frequency of the highest-energy X-rays that are produced?

20.3 What is the minimum voltage required to produce K_α X-rays in nickel?

20.4 Based on the characteristic X-rays that are emitted, determine the difference in energy between electrons in

(a) the *K* and *L* shells,

(b) the *K* and *M* shells, and

(c) the *L* and *M* shells of tungsten.

20.5 Figure 20.21 shows the results of an X-ray fluorescent analysis, in which the energy of X-rays emitted from a material are plotted relative to the wavelength of the X-rays. Determine

(a) the accelerating voltage used to produce the exciting X-rays and

(b) the identity of the elements in the sample.

20.6 Figure 20.22 shows the energies of X-rays produced from an energy-dispersive analysis of radiation emitted from a specimen in a scanning electron microscope. Determine the identity of the elements in the sample.

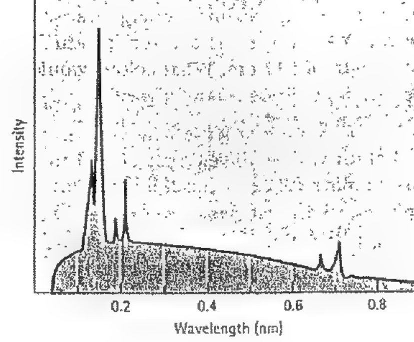


Figure 20.21
Results from an X-ray fluorescence analysis of an unknown metal sample (Problem 20.5).

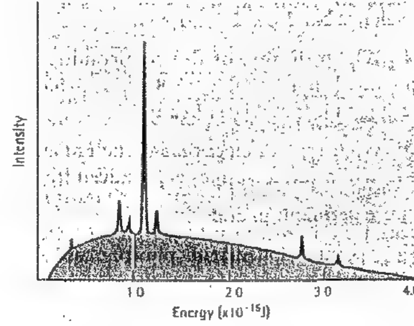


Figure 20.22
X-ray emission spectrum (*for* Problem 20.6).

20.7 $CaWO_4$ has a relaxation time of 4×10^{-6} s. Determine the time required for the intensity of this phosphorescent material to decrease to 1% of the original intensity after the stimulus is removed.

20.8 The intensity of a phosphorescent material is reduced to 90% of its original intensity after 1.95×10^{-7} s. Determine the time required for the intensity to decrease to 1% of its original intensity.

20.9 By appropriately doping yttrium aluminium garnet with neodymium, electrons are excited within the 4*f* energy shell of the Nd atoms. Determine the approximate energy transition if the Nd: YAG serves as a laser, producing a wavelength of 532 nm. What colour would the laser beam possess?

20.10 Determine whether an incident beam of photons with a wavelength of 750 nm will cause luminescence in the following materials (*see* Table 18.8):

(a) ZnO (b) GaP (c) GaAs

(d) GaSb (e) PbS

20.11 Determine the wavelength of photons produced when electrons excited into the conduction band of indium-doped silicon

(a) drop from the conduction band to the acceptor band and

(b) then drop from the acceptor band to the valence band (*see* Table 18.7).

20.12 Which, if any, of the semiconducting compounds listed in Table 18.8 are capable of producing an infrared laser beam?

20.13 What type of electromagnetic radiation (ultraviolet, infrared, visible) is produced from

(a) pure germanium and

(a) germanium doped with phosphorus? (*See* Tables 18.6 *and* 18.7.)

20.14 Which, if any, of the dielectric materials listed in Table 18.9 would reduce the speed of light in air from 3×10^8 m.s^{-1} to less than 0.5×10^8 m.s^{-1}?

20.15 A beam of photons strikes a material at an angle of 25° to the normal of the surface. Which, if any, of the materials listed in Table 20.2 could cause the beam of photons to continue at an angle of 18 to 20° from the normal of the material's surface?

20.16 A laser beam passing through air strikes a 50 mm-thick polystyrene block at a 20° angle to the normal of the block. By what distance is the beam displaced from its original path when the beam reaches the opposite side of the block?

20.17 A beam of photons in air strikes a composite material consisting of a 10-mm thick sheet of polyethylene and a 20-mm thick sheet of soda-lime glass. The incident beam is 10° from the normal of the composite. Determine the angle of the beam with respect to the normal as the beam

(a) passes through the polyethylene,

(b) passes through the glass, and

(c) passes through air on the opposite side of the composite.

(d) By what distance is the beam displaced from its original path when it emerges from the composite?

20.18 A glass fibre (n = 1.5) is coated with PTFE. Calculate the maximum angle that a beam of light can deviate from the axis of the fibre without escaping from the inner portion of the fibre.

20.19 A material has a linear absorption coefficient of 5.91×10^4 m^{-1} for photons of a particular wavelength. Determine the thickness of the material required to absorb 99.9% of the photons.

20.20 What filter material would you use to isolate the K_α peak of the following X-rays: iron, manganese, nickel? Explain your answer.

20.21 A beam of photons passes through air and strikes a soda-lime glass that is part of an aquarium containing water. What fraction of the beam is reflected by the front face of the glass? What fraction of the remaining beam is reflected by the back face of the glass?

20.22 We find that 20% of the original intensity of a beam of photons is transmitted from air through a 10 mm-thick material having a dielectric constant of 2.3 and back into air. Determine the fraction of the beam that is

(a) reflected at the front surface,

(b) absorbed in the material, and

(c) reflected at the back surface.

(d) Determine the linear absorption coefficient of the photons in the material.

20.23 Figure 20.23 shows the intensity of the radiation obtained from a copper X-ray generating tube as a function of wavelength. The accompanying table shows the linear absorption coefficient for a nickel filter for several wavelengths. If the Ni filter is 0.05 mm thick, calculate and plot the intensity of the transmitted X-ray beam versus wavelength.

Wavelength (nm)	Linear Absorption Coefficient (m^{-1})
0.0711	4.22×10^4
0.1436	2.90×10^5
0.1542	4.40×10^4
0.1659	5.43×10^4
0.1790	6.70×10^4
0.1937	8.30×10^4
0.2103	1.03×10^5
0.2291	1.30×10^5

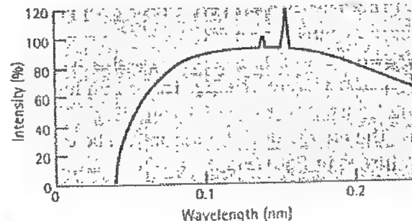


Figure 20.23
Intensity of the initial spectrum from a copper X-ray source before filtering (*for* Problem 20.23).

Design Problems

20.24 Nickel X-rays are to be generated inside a container, with the X-rays being emitted from the container through only a small slot. Design a container that will ensure that no more than 0.01% of the K_α nickel X-rays escape through the rest of the container walls, yet 95% of the K_α nickel X-rays pass through a thin window covering the slot. The following data give the mass absorption coefficients of several metals for nickel K_α X-rays. The mass absorption coefficient μ_m is μ/ρ, where μ is the linear mass absorption coefficient and ρ is the density of the filter material.

Material	μ_m (m^2. Mg^{-1})
Be	1.8×10^2
Al	5.84×10^3
Ti	2.47×10^4
Fe	3.54×10^4
Co	5.44×10^3
Cu	6.50×10^3
Sn	3.22×10^4
Ta	2.00×10^4
Pb	2.94×10^4

20.25 Design a method by which a photoconductive material be used to measure the temperature of a material from the material's thermal emission.

20.26 Design a method, based on a material's refractive characteristics, that will cause a beam of photons originally at a 2° angle to the normal to the material to be displaced from its original path by 20 mm at a distance of 500 mm from the material.

20.27 Design a 900 mm diameter satellite housing an infrared detector that can be placed into a low Earth orbit and that will not be detected by radar.

CHAPTER 21

Thermal Properties of Materials

21.1 Introduction

In previous chapters, we described how a material's properties change with temperature. We found in many cases that mechanical and physical properties depend on the temperature at which the material serves or on the temperature to which the material may be subjected during processing. An appreciation of the thermal properties of materials is helpful in understanding mechanical failure of materials such as ceramics, coatings, and fibres when the temperature changes; in designing processes in which materials must be heated; or in selecting materials to transfer heat rapidly – as for electronic devices. In this chapter, we discuss the heat capacity, thermal expansion properties, and thermal conductivity of materials in order to gain this appreciation.

21.2 Heat Capacity and Specific Heat

In Chapter 20, we found that optical behaviour depends on how photons are produced and interact with a material. The photon is treated as a particle with a particular energy or as electromagnetic radiation having a particular wavelength or frequency. Some of the thermal properties of materials can also be characterised in the same dual manner as are optical properties. However, these properties are determined by the behaviour of phonons, rather than photons.

At absolute zero, the atoms in a material have a minimum energy. But when heat is supplied, the atoms gain thermal energy and vibrate at a particular amplitude and frequency. The vibration of each atom is transferred to the surrounding atoms and produces an elastic wave called a phonon. The energy of the phonon can be expressed in terms of the wavelength or frequency, just as in Equation 20.1:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (21.1)$$

A material gains or loses heat by gaining or losing phonons. The energy, or number of phonons, required to change the temperature of the material one degree is of interest. We can express this energy as the heat capacity, or the specific heat.

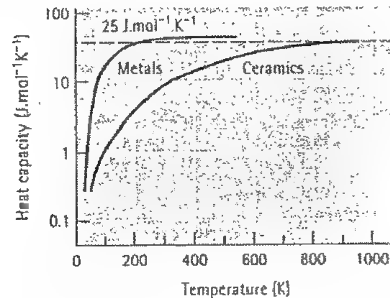


Figure 21.1
Heat capacity as a function of temperature for metals and ceramics.

The heat capacity is the energy required to raise the temperature of one mole of a material by one Kelvin (K) or one degree Celsius (°C). The heat capacity can be expressed either at constant pressure, C_p, or at a constant volume, C_v. At high temperatures, the heat capacity for a given volume of material approaches

$$C_v = 3R = 25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (21.2)$$

where R is the gas constant (8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}). However, as shown in Figure 21.1, heat capacity is not a constant. The heat capacity of metals approaches 25 J.mol^{-1}.K^{-1} near room temperature, but this value is not reached in ceramics until about 700°C (973 K).

Specific heat is the energy required to raise the temperature of a particular weight or mass of a material one degree. The relationship between specific heat and heat capacity is:

$$\text{Specific heat} = c = \frac{\text{heat capacity}}{\text{atomic weight}} \quad (21.3)$$

In most engineering calculations, specific heat is more conveniently used than heat capacity. The specific heat of typical materials is given in Table 21.1. Neither the heat

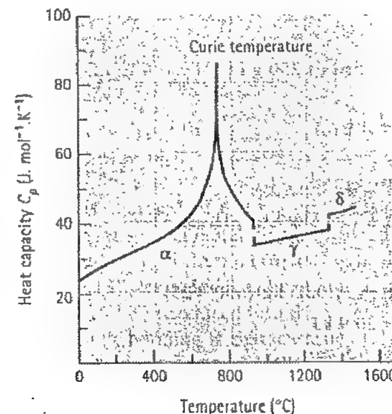


Figure 21.2
The effect of temperature on the heat capacity of iron. Both the change in crystal structure and the change from ferromagnetic to paramagnetic behaviour are indicated.

EXAMPLE 21.3

Explain why, in Figure 21.3, the linear coefficients of thermal expansion for silicon and tin do not fall on the curve. How would you expect germanium to fit into this figure?

SOLUTION

Both silicon and tin are covalently bonded. The strong covalent bonds are more difficult to stretch than the metallic bonds (a deeper trough in the energy-separation curve), so these elements have a lower coefficient. Since germanium also is covalently bonded, its thermal expansion should be less than that predicted by Figure 21.3.

EXAMPLE 21.4 Design of a Pattern for a Casting Process

Specify the dimensions for a pattern that will be used to produce a rectangular-shaped aluminium casting having dimensions at 25°C of 250 mm × 250 mm × 30 mm.

SOLUTION

To produce a casting having particular final dimensions, the mould cavity into which the liquid aluminium is to be poured must be made oversize. After the liquid solidifies, which occurs at 660°C for pure aluminium, the solid casting contracts as it cools to room temperature. If we calculate the amount of contraction expected, we can make the original pattern used to produce the mould cavity that much larger.

The linear coefficient of thermal expansion for aluminium is 25×10^{-6} K^{-1}. The temperature change from the freezing temperature to 25°C is 660 – 25 = 635°C. The change in any dimension is given by:

$$\Delta l = l_0 - l_f = \alpha l_0 \Delta T$$

For the 250 mm dimensions, $l_f = 250$ mm. We wish to find l_0:

$$l_0 - 250 = (25 \times 10^{-6})(l_0)(635)$$
$$l_0 - 250 = 0.15875\, l_0$$
$$0.984\, l_0 = 250$$
$$l_0 = 254 \text{ mm}$$

For the 30 mm dimensions, $l_f = 30$ mm

$$l_0 - 30 = (25 \times 10^{-6})(l_0)(635)$$
$$l_0 - 30 = 0.015875\, l_0$$
$$0.984\, l_0 = 30$$
$$l_0 = 30.5 \text{ mm}$$

If we design the pattern to the dimensions 254 mm × 254 mm × 30.5 mm, the casting should contract to the required dimensions.

When an isotropic material is slowly and uniformly heated, the material expands uniformly without creating any residual stress. If, however, the material is restrained from moving, the dimensional changes may not be possible and, instead, stresses develop. These thermal stresses are related to the coefficient of thermal expansion, the modulus of elasticity E of the material, and the temperature change ΔT:

$$\sigma_{thermal} = \alpha E \Delta T \tag{21.5}$$

Thermal stresses can arise from a variety of sources. In large rigid structures such as bridges, restraint may develop as a result of the design. Some bridges are designed in sections, so that the sections move relative to one another during seasonal temperature changes.

When materials are joined – for example, coating cast iron bathtubs with a ceramic enamel or coating superalloy turbine blades with a zirconia thermal barrier – changes in temperature cause different amounts of contraction or expansion in the different materials. This disparity leads to thermal stresses that may cause the brittle coating to fail. Careful matching of the thermal properties of the coating to those of the substrate material is necessary to prevent the coating from cracking (if the coefficient of the coating is less than that of the underlying substrate) or spalling (flaking of the coating due to its higher expansion coefficient).

A similar situation may occur in composite materials. Brittle fibres that have a lower coefficient than the matrix may be stretched to the breaking point when the temperature of the composite increases.

Thermal stresses may even develop in a nonrigid, isotopic material if the temperature is not uniform. In producing tempered glass (Chapter 14), the surface is cooled more rapidly than the centre, permitting the surface to initially contract. When the centre cools later, its contraction is restrained by the rigid surface, placing compressive residual stresses on the surface.

EXAMPLE 21.5 Design of a Protective Coating

A ceramic enamel is to be applied to a 0.2%C steel plate. The ceramic has a fracture strength of 27.5 MN.m^{-2}, a modulus of elasticity of 103 GN.m^{-2}, and a coefficient of thermal expansion of 10×10^{-6} K^{-1}. Calculate the maximum temperature change that can be allowed without cracking the ceramic.

SOLUTION

Because the enamel is bonded to the 0.2%C steel, it is essentially restrained. If only the enamel heated (and the steel remained at a constant temperature), the maximum temperature change would be:

$$\sigma_{thermal} = \alpha E \Delta T = \sigma_{fracture}$$

$(10 \times 10^{-6}\ K^{-1})(103\,000\ MN.m^{-2})\ \Delta T = 27.5\ MN.m^{-2}$

$\Delta T = 26.7°C$

However, the steel also expands. Its coefficient of thermal expansion (Table 21.2) is $12 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ and its modulus of elasticity is 207 $GN.m^{-2}$. Since the steel expands more than the enamel, a stress is still introduced into the enamel. The net coefficient of expansion is $\Delta\alpha = 12 \times 10^{-6} - 10 \times 10^{-6} = 2 \times 10^{-6}\ K^{-1}$:

$\sigma = (2 \times 10^{-6})(103\,000)\ \Delta T = 27.5$

$\Delta T = 133°C$

In order to permit greater temperature variations, we might select an enamel that has a coefficient of thermal expansion closer to that of steel, an enamel that has a lower modulus of elasticity (so that greater strains can be permitted before the stress reaches the fracture stress), or an enamel that has a higher strength.

21.4 Thermal Conductivity

The thermal conductivity k is a measure of the rate at which heat is transferred through a material. The conductivity relates the heat Q transferred across a given plane of area A per second when a temperature gradient $\Delta T/\Delta x$ exists (Figure 21.5):

$$\frac{Q}{A} = k\frac{\Delta T}{\Delta x} \tag{21.6}$$

Note that the thermal conductivity k plays the same role in heat transfer that the diffusion coefficient D does in mass transfer. Values for the thermal conductivity of typical materials are included in Table 21.3.

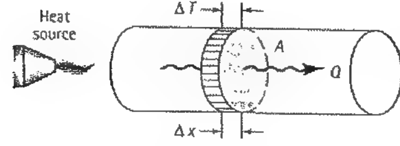


Figure 21.5
When one end of a bar is heated, a heat flux Q/A flows toward the cold end at a rate determined by the temperature gradient produced in the bar and the thermal conductivity of the material.

Thermal energy is transferred by two important mechanisms: transfer of free electrons and lattice vibrations (or phonons). Valence electrons gain energy, move toward the colder areas of the material, and transfer their energy to other atoms. The amount of energy transferred depends on the number of excited electrons and their mobility; these, in turn, depend on the type of material, lattice imperfections, and temperature. In addition, thermally induced vibrations of the atoms transfer energy through the material.

Table 21.3 Thermal conductivity of selected materials.

Material	Thermal Conductivity ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Material	Thermal Conductivity ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Pure metals:		Ceramics:	
Al	238	Al_2O_3	16
Cu	402	Carbon (diamond)	2 320
Fe	80	Carbon (graphite)	335
Mg	100	Fireclay	0.27
Pb	35	Silicon carbide	88
Si	151	Si_3N_4	15
Ti	22	Soda-lime glass	0.96
W	172	Vitreous silica	1.34
Zn	117	Vycor glass	1.26
Zr	23	ZrO_2	5.0
Alloys:		Polymers:	
0.2% C steel	100	6,6-nylon (polyamide)	0.25
Al-1.2% Mn alloy	280	Polyethylene	0.33
304 stainless steel (18/8)	30	Polyimide	0.21
Cementite	50	Polystyrene foam	0.03
Cu-30% Ni	50		
Ferrite	75		
Grey cast iron	80		
Yellow brass	222		

Note: 1 watt (W) = $1\ J.s^{-1}$.

Metals Because the valence band is not completely filled in metals, electrons require little thermal excitation in order to move and contribute to the transfer of heat. Since the thermal conductivity of metals is due primarily to the electronic contribution, we expect a relationship between thermal and electrical conductivity:

$$\frac{k}{\sigma T} = L = 2.30 \times 10^{-8}\ W.\Omega.K^{-2} \tag{21.7}$$

where L is the Lorentz constant. This relationship is followed to a limited extent in many metals.

When the temperature of the material increases, two off-setting factors affect thermal conductivity. Higher temperatures are expected to increase the energy of the electrons, creating more 'carriers' and also increasing the contribution from lattice vibration; these effects increase the thermal conductivity. However, the greater lattice vibration scatters the electrons, reducing their mobility, and therefore decreases the thermal conductivity. The combined effect of these factors leads to very different behaviour for different metals. For iron, the thermal conductivity initially decreases with increasing temperature (due to the lower mobility of the electrons), then

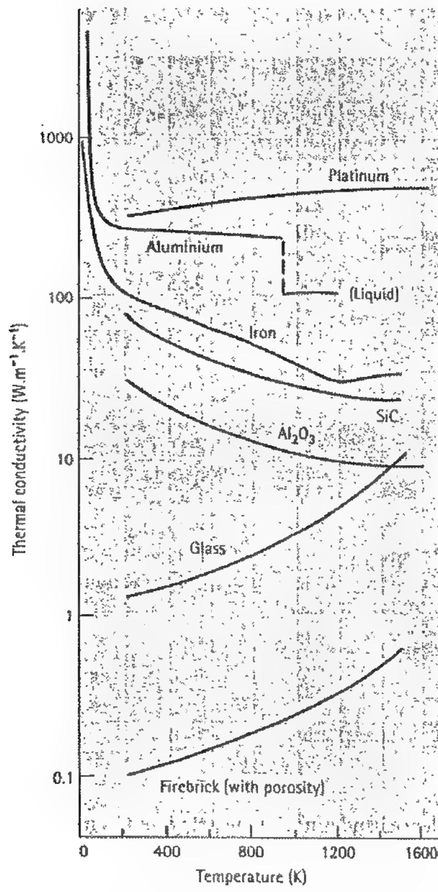


Figure 21.6
The effect of temperature on the thermal conductivity of selected materials.

increases slightly (due to more lattice vibration). The conductivity *decreases* continuously when aluminium is heated but *increases* continuously when platinum is heated (Figure 21.6).

Thermal conductivity in metals also depends on lattice defects, microstructure, and processing. Thus cold-worked metals, solid-solution-strengthened metals, and two-phase alloys might display lower conductivities compared with defect-free counterparts.

Ceramics The energy gap in ceramics is too large for many electrons to be excited into the conduction band except at very high temperatures. Consequently, transfer of heat in ceramics is caused primarily by lattice vibrations (or phonons). Since the electronic contribution is absent, the thermal conductivity of most ceramics is much lower than that of metals.

Glasses have low thermal conductivity. The amorphous loosely packed structure minimises the points at which silicate chains contact one another, making it more difficult for the phonons to be transferred. However, the thermal conductivity increases as the temperature increases; higher temperatures produce more energetic phonons and more rapid transfer of heat.

The more ordered structure of the crystalline ceramics, as well as glass-ceramics that contain large amounts of crystalline precipitates, cause less scattering of phonons. Compared with glasses, these materials have a higher thermal conductivity. As the temperature increases, however, scattering becomes more pronounced and the thermal conductivity decreases (as shown for alumina and silicon carbide in Figure 21.6). At still higher temperatures heat transfer by radiation becomes significant, and the conductivity may increase.

Other factors also influence the thermal conductivity of ceramics. Materials with a close-packed structure and high modulus of elasticity produce high-energy phonons that encourage high thermal conductivities. Lattice defects and porosity increase scattering and reduce conductivity. The best insulating brick, for example, contains a large fraction of porosity.

Some ceramics have thermal conductivities approaching that of metals. Although advanced ceramics such as AlN and SiC are good thermal conductors, they are also electrical insulators; therefore, these materials are good candidates for use in electronic applications where heat dissipation is needed.

Semiconductors Heat is conducted in semiconductors by both phonons and electrons. At low temperatures, phonons are the principal carriers of energy, but at higher temperatures electrons are excited through the small energy gap into the conduction band and thermal conductivity increases significantly.

Polymers The thermal conductivity of polymers is very low – even in comparison with ceramic glasses. Energy is transferred by vibration and movement of the molecular polymer chains. Increasing the degree of polymerisation, increasing the crystallinity, minimising branching, and providing extensive cross-linking all provide for higher thermal conductivity.

Unusually good thermal insulation is obtained using polymer foams, often produced from polystyrene or polyurethane. Polystyrene foam coffee cups are a typical product.

EXAMPLE 21.6 Design of a Window Glass

Design a glass window 1.2 m × 1.2 m square that separates a room at 25°C from the outside at 40°C and allows no more than 20 MJ of heat to enter the room each day.

SOLUTION

Table 21.3 shows that the thermal conductivity of a soda-lime glass – typical of windows – is 0.96 W.m^{-1}.K^{-1}. From Equation 21.6:

$$\frac{Q}{A} = k\frac{\Delta T}{\Delta x}$$

where Q/A is the heat transferred per second through the window.

$$1\ \text{day} = (24\ \text{h/day})(3\,600\ \text{s/h}) = 8.64\times10^4\ \text{s}$$
$$A = (1.2\ \text{m})^2 = 1.44\ \text{m}^2$$
$$Q = \frac{(2\times10^7\ \text{J/day})}{8.64\times10^4\ \text{s/day}} = 231.5\ \text{J.s}^{-1}, \text{or } 231.5\ \text{W}$$
$$\frac{Q}{A} = \frac{231.5\ \text{J.s}^{-1}}{1.44\ \text{m}^2} = 160.8\ \text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$$
$$\frac{Q}{A} = 160.8\ \text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2} = (0.96\ \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})(40-25°\text{C})/\Delta x$$
$$\Delta x = 0.09\ \text{m} = 90\ \text{mm} = \text{thickness}$$

The glass would have to be exceptionally thick to prevent the desired maximum heat flux. We might do several things to reduce the heat flux. Although all of the ceramic glasses have similar thermal conductivities, we might use instead a transparent polymer material (such as polymethyl methacrylate). The polymers have thermal conductivities approximately one order of magnitude smaller than the ceramic glasses. We could also use a double-paned glass, with the glass panels separated either by an air gap (where air has a very low thermal conductivity) or a sheet of transparent polymer.

21.5 Thermal Shock

Stresses leading to fracture of brittle materials can be introduced thermally as well as mechanically. When a piece is cooled quickly, a temperature gradient is produced. This gradient can lead to different amounts of contraction in different areas. If residual tensile stresses become high enough, flaws may propagate and cause failure. Similar behaviour can occur if a material is heated rapidly. Thermal shock is affected by several factors:

1. *Coefficient of thermal expansion*: A low coefficient minimises dimensional changes and reduces thermal shock.
2. *Thermal conductivity*: The magnitude of the temperature gradient is determined partly by the thermal conductivity of the material. A high thermal conductivity helps to transfer heat and reduce temperature differences quickly in the material.
3. *Modulus of elasticity*: A low modulus of elasticity permits large amounts of strain before the stress reaches the critical level required to cause fracture.
4. *Fracture stress*: A high stress required for fracture permits larger strains. The fracture stress for a particular material is high if flaws are small and few in number.
5. *Phase transformations*: Additional dimensional changes can be caused by phase transformations. Transformation of silica from quartz to cristobalite, for example, introduces residual stresses and increases problems with thermal shock.

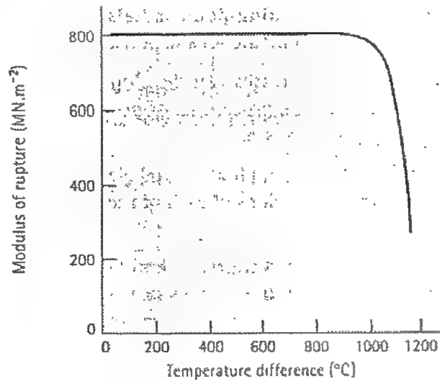


Figure 21.7
The effect of quenching temperature difference on the modulus of rupture of sialon. The thermal shock resistance of the ceramic is about 950°C.

One method for measuring resistance to thermal shock is to determine the maximum temperature difference that can be tolerated during a quench without affecting the mechanical properties of the material. Pure (fused) silica glass has a thermal shock resistance of about 3 000°C. Figure 21.7 shows the effect of quenching temperature difference on the modulus of rupture in sialon ($Si_3Al_3O_3N_5$) after quenching; no cracks and therefore no change in the properties of the ceramic are evident until the quenching temperature difference approaches 950°C. Other ceramics have poorer resistance. Shock resistance for partially stabilised zirconia (PSZ) and Si_3N_4 is about 500°C; for SiC 350°C; and for Al_2O_3 and ordinary glass, about 200°C.

Another way to evaluate the resistance of a material to thermal shock is by the thermal shock parameter:

$$\text{Thermal shock parameter} = \frac{\sigma_f k}{E\alpha} \qquad (21.8)$$

where σ_f is the fracture stress of the material, k is the thermal conductivity, E is the modulus of elasticity, and α is the linear coefficient of thermal expansion.

Thermal shock is not a problem in most metals, because metals normally have sufficient ductility to permit deformation rather than fracture.

SUMMARY

- The thermal properties of materials can be at least partly explained by the movement of electrons and phonons, which are discrete elastic waves caused by vibration of the material's structure.
- Heat capacity and specific heat represent the quantity of energy required to raise the temperature of a given amount of material by one degree Celsius and they are influenced by temperature, crystal structure and bonding.
- The coefficient of thermal expansion describes the dimensional changes that occur in a material when its temperature changes. Strong bonding leads to a low

coefficient of expansion. High-melting-point metals and ceramics have low coefficients, whereas low-melting-point metals and polymers have high coefficients.

- Because of thermal expansion, stresses can develop in a material when the temperature changes. Care in design, processing, or materials selection is required to prevent failure due to thermal stresses.
- Heat is transferred in materials by both phonons and electrons. Thermal conductivity depends on the relative contributions of each of these mechanisms, as well as the effect of structure and temperature:
  - Phonons are most important in ceramics, semiconductors, and polymers. Disordered structures, such as ceramic glasses or amorphous polymers, scatter phonons and cause low conductivity. Crystalline ceramics and polymers have higher conductivities than their glassy or amorphous counterparts. Second phases, including porosity, have a significant effect on thermal conductivity in nonmetallic materials.
  - Electronic contributions are most important in metals; consequently, lattice imperfections that scatter electrons reduce conductivity. The effect of temperature is less easy to characterise, since increasing temperature increases phonon energy but also increases scattering of both phonons and electrons.

GLOSSARY

Heat capacity
The energy required to raise the temperature of one mole of a material by one degree Celsius.

Linear coefficient of thermal expansion
Describes the amount by which each unit length of a material changes when the temperature of the material changes by one degree Celsius.

Lorentz constant
The constant that relates electrical and thermal conductivity.

Phonon
An elastic wave, characterised by its energy, wavelength, or frequency, which transfers energy through a material.

Specific heat
The energy required to raise the temperature of one gram of a material by one degree Celsius.

Thermal conductivity
Measures the rate at which heat is transferred through a material.

Thermal shock
Failure of a material caused by stresses introduced by sudden changes in temperature.

Thermal stresses
Stresses introduced into a material due to differences in the amount of expansion or contraction that occur because of a temperature change.

PROBLEMS

21.1 Calculate the heat required to raise the temperature of 1 kg of the following materials by 50°C:

(a) lead (b) nickel
(c) Si_3N_4 (d) 6,6-nylon

21.2 Calculate the temperature of a 100 g sample of the following materials (originally at 25°C) when 12 500 J are introduced:

(a) tungsten (b) titanium
(c) Al_2O_3 (d) low-density polyethylene

21.3 An alumina insulator for an electrical device is also to serve as a heat sink. A 10°C temperature rise in an alumina insulator 10 mm × 10 mm × 0.2 mm is observed during use. Determine the thickness of a high-density polyethylene insulator that would be needed to provide the same performance as a heat sink. The density of alumina is 3.96 $Mg.m^{-3}$.

21.4 A 200 g sample of aluminium is heated to 400°C and is then quenched into 2 litres of water at 20°C. Calculate the temperature of the water after the aluminium and water reach equilibrium. Assume no temperature loss from the system.

21.5 A 2 m-long soda-lime glass sheet is produced at 1400°C. Determine its length after it cools to 25°C.

21.6 A copper casting is to be produced having the final dimensions of 25 mm × 300 mm × 600 mm. Determine the size of the pattern that must be used to make the mould into which the liquid copper is poured during the manufacturing process.

21.7 An aluminium casting is made by the permanent mould process. In this process, the liquid aluminium is poured into a grey cast iron mould that is heated to 350°C. We wish to produce an aluminium casting that is 375 mm long at 25°C. Calculate the length of the cavity that must be machined into the grey cast iron mould.

21.8 We coat a 1 m-long, 2-mm diameter copper wire with a 0.5 mm-thick epoxy insulation coating. Determine the length of the copper and the coating when their temperature increases from 25°C to 250°C. What is likely to happen to the epoxy coating as a result of this heating?

21.9 We produce a 250 mm-long bimetallic composite material composed of a strip of yellow brass bonded to a strip of Invar. Determine the length to which each material would like to expand when the temperature increases from 20°C to 150°C. Draw a sketch showing what will happen to the shape of the bimetallic strip.

21.10 A nickel engine part is coated with SiC to provide corrosion resistance at high temperatures. If no residual stresses are present in the part at 20°C, determine the thermal stresses that develop when the part is heated to 1 000°C during use. (*See* Table 14.4.)

21.11 Alumina fibres 20 mm long are incorporated into an aluminium matrix. Assuming good bonding between the ceramic fibres and the aluminium, estimate the thermal stresses acting on the fibre when the temperature of the composite increases 250°C. Are the stresses on the fibre tensile or compressive? (*See* Table 14.4.)

21.12 A 600 mm-long copper bar with a yield strength of 210 $MN.m^{-2}$ is heated to 120°C and immediately fastened securely to a rigid framework. Will the copper deform plastically during cooling to 25°C? How much will the bar deform if it is released from the framework after cooling?

21.13 Repeat Problem 21.12, but using a silicon carbide rod rather than a copper rod. (*See* Table 14.4.)

21.14 A 30 mm-thick plate of silicon carbide separates liquid aluminium (held at 700°C) from a water-cooled steel shell maintained at 20°C. Calculate the heat Q transferred to the steel per mm^2 of silicon carbide each second.

21.15 A sheet of 0.25 mm-thick polyethylene is sandwiched between two 900 mm × 900 mm × 3 mm sheets of soda-lime glass to produce a window. Calculate

(a) the heat lost through the window each day when room temperature is 25°C and the outside air is 0°C and

(b) the heat entering through the window each day when room temperature is 25°C and the outside air is 40°C.

21.16 We would like to build a heat deflection plate that permits heat to be transferred rapidly parallel to the sheet but very slowly perpendicular to the sheet. Consequently, we incorporate 1 kg of copper wires, each 1 mm in diameter, into 5 kg of a polyimide polymer matrix. Estimate the thermal conductivity parallel and perpendicular to the sheet.

21.17 Suppose we just dip a 10 mm-diameter, 10 mm-long rod of aluminium into one litre of water at 20°C. The other end of the rod is in contact with a heat source operating at 400°C. Determine the length of time required to heat the water to 25°C if 75% of the heat is lost by radiation from the bar.

21.18 Determine the thermal shock parameter for silicon nitride, hot pressed silicon carbide, and alumina and compare it with the thermal shock resistance as defined by the maximum quenching temperature difference. (*See* Table 14.4.)

21.19 Grey cast iron has a higher thermal conductivity than ductile or malleable cast iron. Review Chapter 12 and explain why this difference in conductivity might be expected.

Design Problems

21.20 A chemical reaction vessel contains liquids at a temperature of 680°C. The wall of the vessel must be constructed so that the outside wall operates at a temperature of 35°C or less. Design the vessel wall and appropriate materials if $Q_{maximum} = 25\,000$ W.

21.21 Liquid copper is held in a silicon nitride vessel. The inside diameter of the vessel is 75 mm. The outside of the vessel is in contact with copper that contains cooling channels through which water at 20°C flows at the rate of 50 litres per minute. The copper is to remain at a temperature below 25°C. Design a system that will accomplish this end.

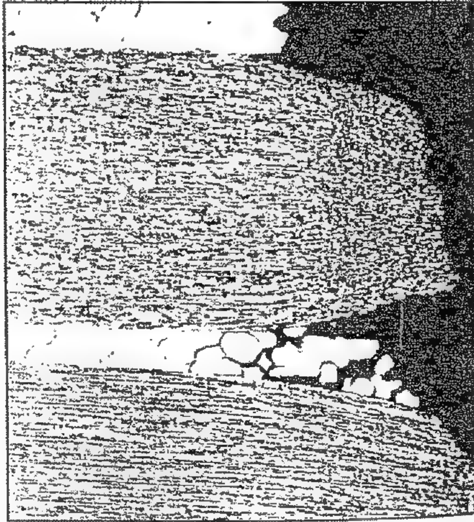
21.22 Design a metal panel coated with a glass enamel capable of thermal cycling between 20°C and 150°C. The glasses generally available are expected to have a tensile strength of 35 $MN.m^{-2}$ and a compressive strength of 350 $MN.m^{-2}$.

21.23 Design a turbine blade for a jet engine that may be capable of operating at higher temperatures.

The failure of materials by corrosion, wear, and fracture is discussed in this part. We again find that deterioration or failure is related to the structure, properties, and processing of materials.

In Chapter 22, corrosion and wear are examined; electrochemical corrosion is found to be particularly important. In addition to examining the mechanism for corrosion, we look at techniques for controlling and preventing damage to a material by these processes.

In Chapter 23, we review the mechanical failure of materials and pick up some hints on how to identify the cause of fracture. We also examine a number of techniques by which we can nondestructively test a material to determine if it is subject to fracture.



Fracture mechanisms differ in the two components of a nickel-base superalloy reinforced with tungsten fibres. The tungsten fibres (dark) failed in a ductile manner, with necking of the fibres at the fracture surface. The superalloy matrix failed in a brittle manner at the boundaries between the original powder particles used to produce the composite. (Magnification × 100) *(Courtesy of* Metals Handbook, *8th Ed., Vol. 12,* 'Fractography,' *ASM International, 1987.)*

Part 5

Protection Against Deterioration and Failure of Materials

CHAPTER 22

Corrosion and Wear

22.1 Introduction

The composition and physical integrity of a solid material are altered in a corrosive environment. In chemical corrosion, the material is dissolved by a corrosive liquid. In electrochemical corrosion, metal atoms are removed from the solid material as the result of an electric circuit that is produced. Metals and certain ceramics react with a gaseous environment, usually at elevated temperatures, and the material may be destroyed by formation of oxides or other compounds. Polymers degrade when exposed to oxygen at elevated temperatures. Materials may be altered when exposed to oxygen at elevated temperatures. Materials may be altered when exposed to radiation or even bacteria. Finally, a variety of wear and wear-corrosion mechanisms alter the shape of materials. Billions of dollars are required to repair the damage done by corrosion each year.

22.2 Chemical Corrosion

In chemical corrosion, or direct solution, a material dissolves in a corrosive liquid medium. The material continues to dissolve until either it is consumed or the liquid is saturated. A simple example is salt dissolving in water.

Liquid Metal Attack Liquid metals first attack a solid at high-energy locations, such as grain boundaries. If these regions continue to be attacked preferentially, cracks eventually grow (Figure 22.1). Often this form of corrosion is complicated by the presence of fluxes that accelerate the attack or by electrochemical corrosion. Ceramics can also be attacked by aggressive metals such as liquid lithium.

Selective Leaching One particular element in an alloy may be selectively dissolved, or leached, from the solid. Dezincification occurs in brass containing more than 15% Zn. Both copper and zinc are dissolved by aqueous solutions at high temperatures; the zinc irons remain in solution while the copper irons are replated onto the brass (Figure 22.2). Eventually, the brass becomes porous and weak.

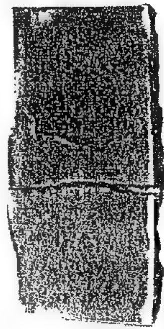


Figure 22.1
Molten lead is held in thick steel pots during refining. In this case, the molten lead has attacked a weld in a steel plate and cracks have developed. Eventually, the cracks propagate through the steel, and molten lead leaks from the pot.

Graphitic corrosion of grey cast iron occurs when iron is selectively dissolved in water or soil, leaving behind interconnected graphite flakes and a corrosion product. Localised graphitic corrosion often causes leakage or failure of buried grey cast iron gas lines, leading to explosions.

Solution of Ceramics Ceramic refractories used to contain molten metal during melting or refining may be may be dissolved by the slags that are produced on the metal surface; an acid (high SiO_2) refractory is rapidly attacked by a basic (high CaO or MgO) slag. A glass produced from SiO_2 and Na_2O is rapidly attacked by water; CaO must be added to the glass to minimise this attack. Nitric acid may selectively leach iron or silica from some ceramics, reducing their strength and density.

Chemical Attack of Polymers Solvents may diffuse into low-molecular-weight thermoplastic polymers heated above the glass transition temperature. As the solvent is incorporated into the polymer, the smaller solvent molecules force apart the chains, causing swelling. The strength of the bonds between the chains decreases, leading to softer, lower-strength polymers with a low glass transition temperature. In extreme cases, the swelling leads to stress cracking. Solution of water into nylon is one example of this phenomenon.

Thermoplastic polymers may also be dissolved into a solvent. Prolonged exposure causes loss of material and weakening of the polymer part. This process occurs most

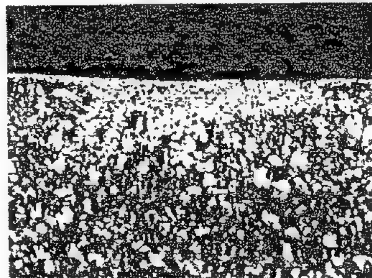


Figure 22.2
Photomicrograph of a copper deposit in brass, showing the effect of dezincification (× 50).

easily when the temperature is high and when the polymer has a low molecular weight, is highly branched and amorphous, and is not cross-linked. The structure of the monomer is also important; the CH_3 groups on the polymer chain in polypropylene are more easily removed from the chain than the chloride or fluoride ions in polyvinyl chloride (PVC) or polytetrafluoroethylene (Teflon). Teflon has exceptional resistance to chemical attack by almost all solvents.

22.3 Electrochemical Corrosion

Electrochemical corrosion, the most common form of attack of metals, occurs when metal atoms lose electrons and become ions, going into solution. As the metal is gradually consumed by this process, a by-product of the corrosion process is typically formed. Electrochemical corrosion occurs most frequently in an aqueous medium, in which ions are present in water or moist air. In this process, an electric circuit is created and the system is called an electrochemical cell. Corrosion of a steel pipe or a steel automobile panel, creating holes in the steel and rust as the by-product, are examples of this reaction.

Although responsible for corrosion, electrochemical cells may also be useful. By deliberately creating an electric circuit, we can *electroplate* protective or decorative coatings onto materials. In some cases, electrochemical corrosion is even desired. For example, in etching a polished metal surface with an appropriate acid, various features in the microstructure are selectively attacked, permitting them to be observed. In fact, most of the photomicrographs in this text were obtained in this way, thus enabling for example, the observation of pearlite in steel or grain boundaries in copper.

Components of an Electrochemical Cell There are four components of an electrochemical cell (Figure 22.3):

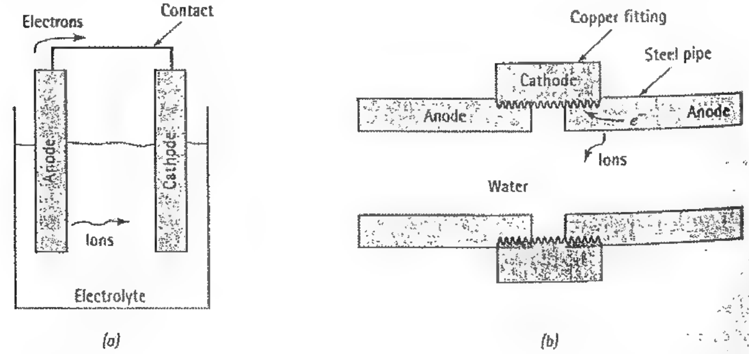


Figure 22.3
The components in an electrochemical cell: (a) a simple electrochemical cell and (b) a corrosion cell between a steel water pipe and a copper fitting.

1. The anode gives up electrons to the circuit and corrodes.
2. The cathode receives electrons from the circuit by means of a chemical, or cathode, reaction. Ions that combine with the electrons produce a by-product at the cathode.
3. The anode and cathode must be electrically connected, usually by physical contact, to permit the electrons to flow from the anode to the cathode and continue the reaction.
4. A liquid electrolyte must be in contact with the anode and the cathode. The electrolyte is conductive, thus completing the circuit. It provides the means by which metallic ions leave the anode surface and ensures that ions move to the cathode to accept the electrons.

This description of an electrochemical cell defines either electrochemical corrosion or electroplating.

Anode Reaction The anode which is a metal, undergoes an oxidation reaction by which metal atoms are ionised. The metal ions enter the electrolytic solution, while the electrons leave the anode through the electrical connection:



$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \quad (22.1)$$

Because metal ions leave the anode, the anode corrodes.

Cathode Reaction in Electroplating In electroplating, a reduction reaction, which is the reverse of the anode reaction, occurs at the cathode:



$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M \quad (22.2)$$

The metal ions, either intentionally added to the electrolyte or formed by the anode reaction, combine with the electrons at the cathode. The metal then plates out and covers the cathode surface.

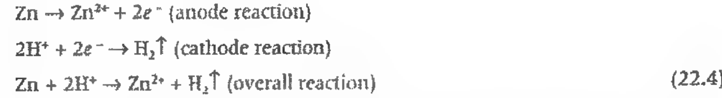
Cathode Reactions in Corrosion Except in unusual conditions, plating of a metal does not occur during electrochemical corrosion. Instead, the reduction reaction forms a gas, solid or liquid by-product at the cathode (Figure 22.4).

1. *The hydrogen electrode*: In oxygen-free liquids, such as hydrochloric acid (HCl) or stagnant water, hydrogen gas may be evolved at the cathode:



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \quad (22.3)$$

If zinc were placed in such an environment, we would find that the overall reaction is:



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \text{ (anode reaction)}$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \text{ (cathode reaction)}$$
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow \text{ (overall reaction)} \quad (22.4)$$

The zinc anode gradually dissolves, and hydrogen bubbles continue to evolve at the cathode.

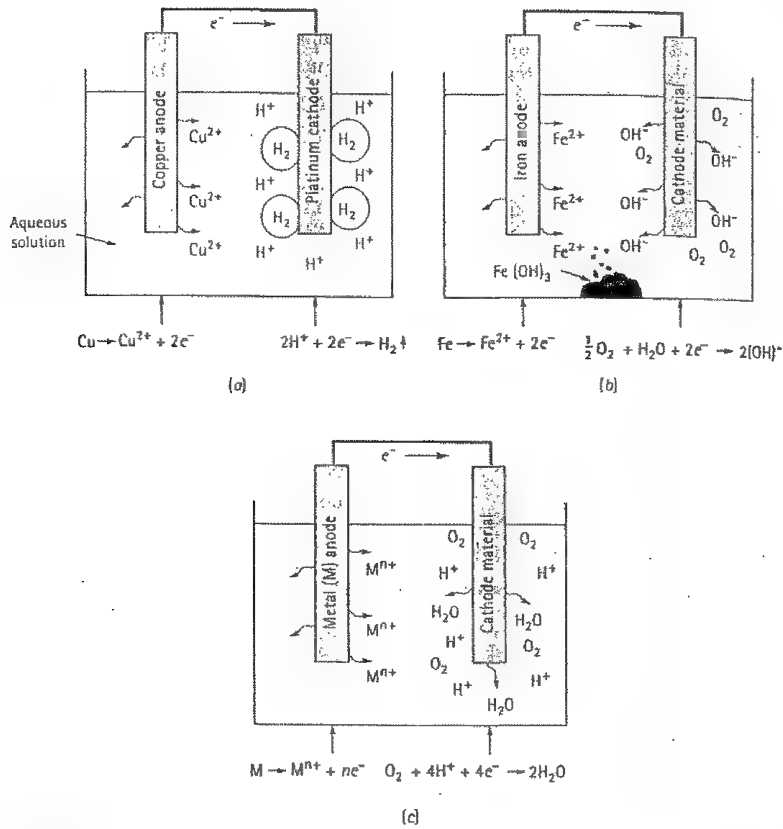


Figure 22.4
The anode and cathode reactions in typical electrolytic corrosion cells: (*a*) the hydrogen electrode, (*b*) the oxygen electrode, and (*c*) the water electrode.

2. *The oxygen electrode*: In aerated water, oxygen is available to the cathode, and hydroxyl, or $(OH)^-$, ions form:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^- \quad (22.5)$$

The oxygen electrode enriches the electrolyte in $(OH)^-$ ions. These ions react with positively charged metallic ions and produce a solid product. In the case of rusting of iron:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \text{ (anode reaction)}$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^- \\ &Fe^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2 \end{aligned}\right\} \text{(cathode reaction)} \quad (22.6)$$

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 \text{ (overall reaction)}$$

The reaction continues as the $Fe(OH)_2$ reacts with more oxygen and water:

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \quad (22.7)$$

$Fe(OH)_3$ is commonly known as *rust*.

3. *The water electrode*: In oxidising acids, the cathode reaction produces water as a by-product:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (22.8)$$

If a continuous supply of both oxygen and hydrogen is available, the water electrode produces neither a buildup of solid rust nor a high concentration or dilution of ions at the cathode.

22.4 The Electrode Potential in Electrochemical Cells

In electroplating, an imposed voltage is required to cause a current to flow in the cell. But in corrosion, a potential naturally develops when a material is placed in a solution. Let's see how the potential required to drive the corrosion reaction develops.

Electrode Potential When a perfect ideal metal (not an ordinary engineering metal) is placed in an electrolyte, an electrode potential is developed that is related to the tendency of the material to give up its electrons. However, the driving force for the oxidation reaction is offset by an equal but opposite driving force for the reduction reaction. No net corrosion occurs. Consequently, we cannot measure the electrode potential for a single electrode material.

Electromotive Force Series To determine the tendency of a metal to give up its electrons, we measure the potential difference between the metal and a standard electrode using a half-cell (Figure 22.5). The metal electrode to be tested is placed in a 1-M solution of its ions. A standard reference electrode is also placed in a 1-M solution of its ions. The two electrolytes are in electrical contact but are not permitted to mix with one another. Each electrode establishes its own electrode potential. By measuring the voltage between the two electrodes when the circuit is open, we obtain the potential difference. The potential of the hydrogen electrode which is taken as our standard reference electrode, is arbitrarily set equal to zero volts. If the metal has a greater tendency to give up electrons than hydrogen, then the potential of the metal is negative – the metal is anodic with respect to the hydrogen electrode.

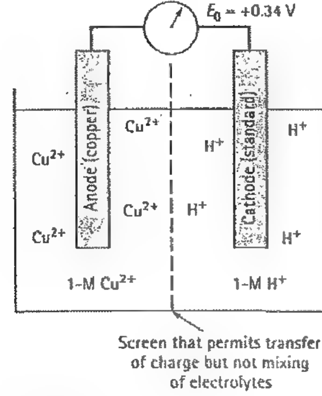


Figure 22.5
The half-cell used to measure the electrode potential of copper under standard conditions. The electrode potential of copper is the potential difference between it and the standard hydrogen electrode in an open circuit. Since E_0 is greater than zero, copper is cathodic compared with the hydrogen electrode.

The electromotive force (or emf) series shown in Table 22.1 compares the electrode potential E_0 for each metal with that of the hydrogen electrode under standard conditions of 25°C and 1-M solution of ions in the electrolyte. Note that the measurement of the potential is made when the electric circuit is open. The voltage difference begins to change as soon as the circuit is closed.

Table 22.1 The electromotive force (emf) series for selected elements.

	Metal	Electrode Potential E_0 (V)
Anodic	$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	−3.05
	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	−2.37
	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	−1.66
	$Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^-$	−1.63
	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^-$	−1.63
	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	−0.76
	$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	−0.74
	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	−0.44
	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	−0.25
	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	−0.14
	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	−0.13
	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0.00
	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0.34
	$4(OH)^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0.40
	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	+0.80
	$Pt \rightarrow Pt^{4+} + 4e^-$	+1.20
	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+1.23
Cathodic	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1.50

Effect of Concentration on the Electrode Potential The electrode potential depends on the concentration of the electrolyte. At 25°C, the Nernst equation gives the electrode potential in nonstandard solutions:

$$E = E_0 + \frac{0.0592}{n}\log(C_{ion}) \quad (22.9)$$

where E is the electrode potential in a solution containing a concentration C_{ion} of the metal in molar units, n is the valance of the metallic ion, and E_0 is the standard electrode potential in a 1-M solution. Note that when $C_{ion} = 1$, $E = E_0$, because log 1=0.

EXAMPLE 22.1

Suppose 1 g of copper as Cu^{2+} is dissolved in 1 kg of water to produce an electrolyte. Calculate the electrode potential of the copper half-cell in this electrolyte.

SOLUTION

From chemistry, we know that a standard 1-M solution of Cu^{2+} is obtained when we add 1 mol of Cu^{2+} (an amount equal to the atomic mass of copper) to 1 kg of water. The atomic mass of copper is 63.54 g.mol⁻¹. The concentration of the solution when only 1 g of copper is added must be:

$$C_{ion} = \frac{1}{63.54} = 0.0157\text{M}$$

From the Nernst equation, with $n = 2$ and $E_0 = +0.34$ V:

$$E = E_0 + \frac{0.0592}{n} = \log(C_{ion}) = 0.34 + \frac{0.0592}{2}\log(0.0157)$$
$$= 0.34 + (0.0296)(-1.8) = 0.29\text{V}$$

Rate of Corrosion or Plating The amount of metal plated on the cathode in electroplating, or removed from the metal by corrosion, can be determined from Faraday's equation,

$$w = \frac{ItM}{nF} \quad (22.10)$$

where w is the weight plated or corroded (g), I is the current (A), M is the atomic mass of the metal, n is the valence of the metal ion, t is the time (s), and F is Faraday's constant (96 500 C). Often the current is expressed in terms of current density, $i = I/A$, so Equation 22.10 becomes

$$w = \frac{iAtM}{nF} \quad (22.11)$$

where the area $A(m^2)$ is the surface area of the anode or cathode.

EXAMPLE 22.2 Design of a Copper Plating Process

Design a process to electroplate a 1 mm-thick layer of copper onto a 10 mm × 10 mm cathode surface.

SOLUTION

In order for us to produce a 1 mm-thick layer on a 100 mm² surface area, the weight of copper must be:

$\rho_{Cu} = 8.96 \text{ Mg.m}^{-3}$ $A = 100 / 10^6 = 10^{-4} \text{ m}^2$

Volume of copper = $(1 \times 10^{-3} \text{ m})(10^{-4} \text{ m}) = 10^{-7} \text{ m}^3$

Weight of copper = $(8.96 \text{ Mg.m}^{-3})(10^{-7} \text{ m}^3) = 0.896 \text{ g}$

From Faraday's equation, where $M_{Cu} = 63.54 \text{ g.mol}^{-1}$ and $n = 2$:

$$It = \frac{wnF}{M} = \frac{(0.896)(2)(96\,500)}{63.54} = 2\,772 \text{ A-s}$$

Therefore, we might use several different combinations of current and time to produce the copper plate:

Current	Time
0.1 A	27 220 s = 7.6 h
1.0 A	2722 s = 45.4 min
10.0 A	272.2 s = 4.5 min
100.0 A	27.22 s = 0.45 min

Our choice of the exact combination of current and time might be made on the basis of rate of production and quality of the copper plate. Low currents require very long plating times, perhaps making the process economically unsound. High currents, however, may reduce plating efficiencies. The plating effectiveness may depend on the composition of the electrolyte containing the copper ions, as well as on any impurities or additives that are present. Additional background or experimentation may be needed to obtain the most economical and efficient plating process.

EXAMPLE 22.3

An iron container 100 mm × 100 mm at its base is filled to a height of 200 mm with a corrosive liquid. A current is produced as a result of an electrolytic cell, and after 4 weeks, the container has decreased in weight by 70 g. Calculate (1) the current and (2) the current density involved in the corrosion of the iron.

SOLUTION

1. The total exposure time is:

$t = (4 \text{ wk})(7 \text{ d/wk})(24 \text{ h/d})(3600 \text{ s/h}) = 2.42 \times 10^6 \text{ s}$

From Faraday's equation, using $n = 2$ and $M = 55.847 \text{ g.mol}^{-1}$

$$I = \frac{wnF}{tM} = \frac{(70)(2)(96\,500)}{(2.42\times10^6)(55.847)} = 0.1 \text{ A}$$

2. The total surface area of iron in contact with the corrosive liquid and the current density are:

$A = (4 \text{ sides})(100 \times 200) + (1 \text{ bottom})(100 \times 100) = 90\,000 \text{ mm}^2 = 0.09 \text{ m}^2$

$$i = \frac{I}{A} = \frac{0.1}{0.09} = 1.11 \text{ A.m}^{-2}$$

EXAMPLE 22.4

Suppose that, in a corrosion cell composed of copper and zinc, the current density at the copper cathode is 500 A.m⁻². The area of both the copper and zinc electrodes is 0.01 m². Calculate (1) the corrosion current, (2) the current density at the zinc anode, and (3) the zinc loss per hour.

SOLUTION

1. The corrosion current is:

$I = i_{Cu}A_{Cu} = (500 \text{ A.m}^{-2})(0.01 \text{ m}^2) = 5 \text{ A}$

2. The current in the cell is the same everywhere. Thus:

$$i_{Zn} = \frac{I}{A_{Zn}} = \frac{5}{0.01} = 500 \text{ A.m}^{-2}$$

3. The atomic mass of zinc is 65.38 g.mol⁻¹. From Faraday's equation:

$$w_{\text{zinc loss}} = \frac{ItM}{nF} = \frac{(5)(3\,600 \text{ s/h})(65.38)}{(2)(96\,500)} = 6.1 \text{ g.h}^{-1}$$

22.5 The Corrosion Current and Polarisation

To protect metals from corrosion, we wish to make the current as small as possible. Unfortunately, the corrosion current is very difficult to measure, control, or predict. Part of this difficulty can be attributed to various changes that occur during operation of the corrosion cell. A change in the potential of an anode or cathode, which in turn affects the current in the cell, is called polarisation. There are three important kinds of polarisation: (1) activation, (2) concentration, and (3) resistance polarisation.

Activation Polarisation This kind of polarisation is related to the energy required to cause the anode or cathode reactions to occur. If we can increase the degree of polarisation, these reactions occur with greater difficulty and the rate of corrosion is reduced. Small differences in composition and structure in the anode and cathode materials dramatically change the activation polarisation. Segregation effects in the electrodes cause the activation polarisation to vary from one location to another. These factors make it difficult to predict the corrosion current.

Concentration Polarisation After corrosion begins, the concentration of ions at the anode or cathode surface may change. For example, a higher concentration of metal ions may be produced at the anode if the ions are unable to diffuse rapidly into the electrolyte. Hydrogen ions may be depleted at the cathode in a hydrogen electrode, or a high $(OH)^-$ concentration may develop at the cathode in an oxygen electrode. When this situation occurs, either the anode or cathode reaction is stifled, because fewer electrons are released at the anode or accepted at the cathode.

In any of these examples, the current density, and thus the rate of corrosion, decreases because of concentration polarisation. Normally, the polarisation is less pronounced when the electrolyte is highly concentrated, the temperature is increased, or the electrolyte is vigorously agitated. Each of these factors increases the current density and encourages electrochemical corrosion.

Resistance Polarisation This type of polarisation is caused by the electrical resistivity of the electrolyte. If a greater resistance to the flow of the current is offered, the rate of corrosion is reduced. Again the degree of resistance polarisation may change as the composition of the electrolyte changes during the corrosion process.

22.6 Types of Electrochemical Corrosion

In this section we will look at some of the more common forms taken by electrochemical corrosion. First, there is *uniform attack*. When an engineering metal (note this is not the same as the ideal metal referred to in 22.4) is placed in an electrolyte, some regions are anodic to other regions. However, the location of these regions moves and even reverses from time to time. Since the anode and cathode regions continually shift, the metal corrodes uniformly.

Galvanic attack occurs when certain areas always act as anodes, whereas other areas always act as cathodes. These electrochemical cells are called galvanic cells and can be separated into three types: composition cells stress cells, and concentration cells.

Table 22.2 The galvanic series in seawater.

Anodic	Magnesium and Mg alloys	Anodic	Lead
	Zinc		Tin
	Galvanised steel		Cu-40% Zn brass
	5052 aluminium		Nickel-base alloys (active)
	3003 aluminium		Copper
	1100 aluminium		Cu-30% Ni alloy
	Alclad		Nickel-base alloys (passive)
	Cadmium		Stainless steels (passive)
	2024 aluminium		Silver
	Low-carbon steel		Titanium
	Cast iron		Graphite
	50% Pb-50% Sn solder		Gold
	Stainless steels (active)	Cathodic	Platinum

After ASM Metals Handbook, Vol. 10, 8th Ed., 1975.

Composition Cells Composition cells, or dissimilar metal corrosion, develop when two metals or alloys, such as copper and iron, form an electrolytic cell. Because of the effect of alloying elements or electrolyte concentration on polarisation, the emf series may not tell us which regions corrode and which are protected. Instead, we use a galvanic series, in which the different alloys are ranked according to their anodic or cathodic tendencies in a particular environment (Table 22.2). We may find a different galvanic series for seawater, freshwater, and industrial atmospheres.

EXAMPLE 22.5

A brass fitting used in a marine application is joined by soldering with lead-tin solder. Will the brass or the solder corrode?

SOLUTION

From the galvanic series, we find that all of the copper-base alloys are more cathodic than a 50% Pb-50% Sn solder. Thus, the solder is the anode and corrodes. In a similar manner, corrosion of solder can contaminate water in freshwater plumbing systems with lead.

Composition cells also develop in two-phase alloys, where one phase is more anodic than the other. Since ferrite is anodic to cementite in steel, small microcells cause steel to galvanically corrode (Figure 22.6). Almost always, a two-phase alloy has less resistance to corrosion than a single-phase alloy of similar composition.

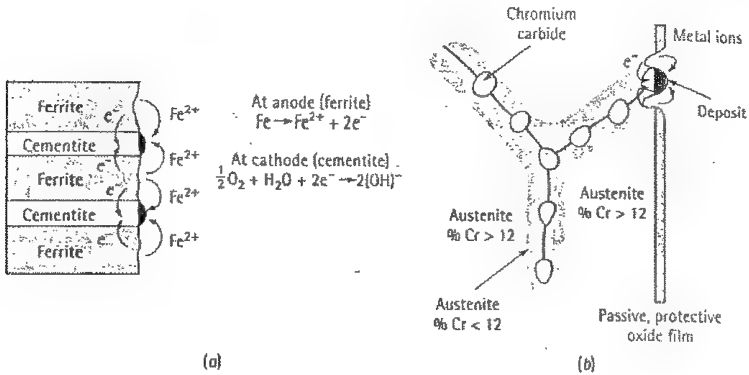


Figure 22.6
Example of microgalvanic cells in two-phase alloys: (*a*) In steel, ferrite is anodic to cementite. (*b*) In austenitic stainless steel, precipitation of chromium carbide makes the austenite in the grain boundaries anodic.

Intergranular corrosion occurs when precipitation of a second phase or segregation at grain boundaries produces a galvanic cell. In zinc alloys, for example impurities such as cadmium, tin, and lead segregate at the grain boundaries during solidification. The grain boundaries are anodic compared with the remainder of the grains, and corrosion of the grain boundary metal occurs (Figure 22.7). In austenitic stainless steels, chromium carbides can precipitate at grain boundaries [Figure 22.6(b)]. The formation of the carbides removes chromium from the austenite adjacent to the boundaries. The low-chromium austenite at the grain boundaries is anodic to the remainder of the grain and corrosion occurs at the grain boundary areas.

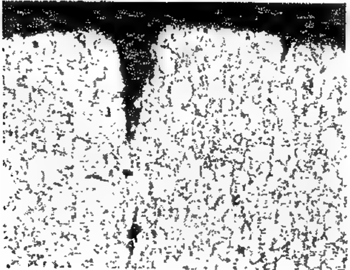


Figure 22.7
Photomicrograph of intergranular corrosion in a zinc die casting. Segregation of impurities to the grain boundaries produces microgalvanic corrosion cells (× 50).

Stress Cells Stress cells develop when a metal contains regions with different local stresses. The most highly stressed, or high-energy, regions act as anodes to the less stressed cathodic areas (Figure 22.8). Regions with a finer grain size, or a higher density of grain boundaries, are anodic to coarse-grained regions of the same material. Highly cold-worked areas are anodic to less cold-worked areas.

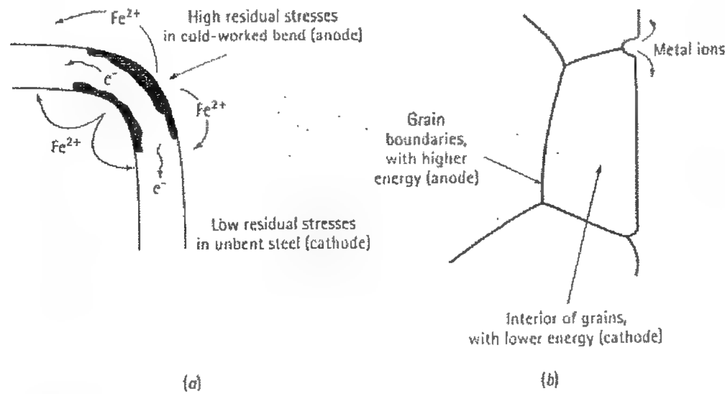


Figure 22.8
Examples of stress cells. (*a*) Cold work required to bend a steel bar introduces high residual stresses at the bend, which then is anodic and corrodes. (*b*) Because grain boundaries have a high energy, they are anodic and corrode.

Stress corrosion occurs by galvanic action, but other mechanisms, such as adsorption of impurities at the tip of an existing crack, may also occur. Failure occurs as a result of corrosion and an applied stress. Higher applied stresses reduce the time required for failure.

Fatigue failures are also initiated or accelerated when corrosion occurs. Corrosion fatigue can reduce fatigue properties by initiating cracks, perhaps by producing pits or crevices, and by increasing the rate at which the cracks propagate.

EXAMPLE 22.6

A cold-drawn steel wire is formed into a nail by additional deformation, producing the point at one end and the head at the other. Where will the most severe corrosion of the nail occur?

SOLUTION

Since the head and point have been cold-worked an additional amount compared with the shank of the nail, the head and point serve as anodes and corrode most rapidly.

Concentration Cells Concentration cells develop due to differences in the electrolyte (Figure 22.9). A difference in metal ion concentration causes a difference in electrode potential, according to the Nernst equation. The metal in contact with the most concentrated solution is the cathode; the metal in contact with the dilute solution is the anode.

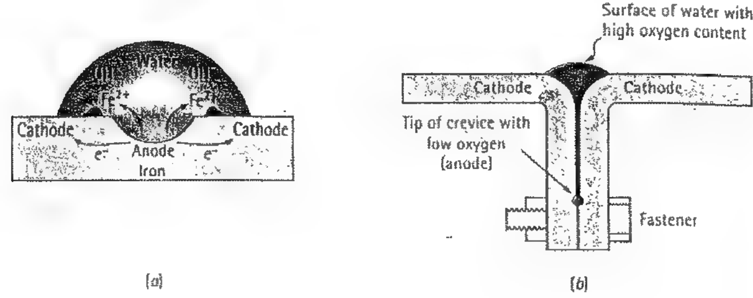


Figure 22.9
Concentration cells: (*a*) Corrosion occurs beneath a water droplet on a steel plate due to low oxygen concentration in the water at the centre of the droplet. (*b*) Corrosion occurs at the tip of a crevice because of limited access to oxygen in the water drawn into this area.

The oxygen concentration cell (often referred to as oxygen starvation) occurs when the cathode reaction is the oxygen electrode, $H_2O + (\frac{1}{2})O_2 + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$. Electrons flow from the low-oxygen region, which serves as the anode, to the high-oxygen region, which serves as the cathode.

Deposits, such as rust or water droplets, shield the underlying metal from oxygen. Consequently, the metal under the deposit is the anode and corrodes. This causes one form of pitting corrosion. Waterline corrosion is similar: Metal at the waterline is exposed to oxygen, while metal beneath the waterline is deprived of oxygen; hence, the metal underwater corrodes. Normally, the metal far below the surface corrodes more slowly than metal just below the waterline, due to differences in the distance that electrons must travel. Because water that has got drawn into cracks and crevices has a lower oxygen concentration than the water at their entrance [Figure 22.9(b)], the tip of a crack or crevice is the anode, causing crevice corrosion.

A pipe buried in soil may corrode because of differences in the composition of the soil. Velocity differences may cause concentration differences. Stagnant water contains low oxygen concentrations whereas fast-moving, aerated water contains higher oxygen concentrations. Metal near stagnant water is anodic and corrodes.

EXAMPLE 22.7

Two pieces of steel are joined mechanically by crimping the edges. Why would this be a bad idea if the steel is then exposed to water? If the water contains salt, would corrosion be affected?

SOLUTION

By crimping the steel edges, we produce a crevice. The region in the crevice is exposed to less air and moisture, so it behaves as the anode in a concentration cell. The steel in the crevice corrodes.

Salt in the water increases the conductivity of the water, permitting electrical charge to be transferred at a more rapid rate. This causes a higher current density and, thus, faster corrosion due to less resistance polarisation.

Microbiological Corrosion Various microbes, such as fungi and bacteria, create conditions that encourage electrochemical corrosion. Particularly in aqueous environments, these organisms grow on metallic surfaces. The organisms typically form colonies that are not continuous. The presence of the colonies and the by-products of the growth of the organisms produce changes in the environment and, hence, in the type of corrosion and the rate at which it occurs.

Some bacteria reduce sulphates in the environment, producing sulphuric acid which, in turn, attacks metal. The bacteria may be either aerobic (which thrive when oxygen is available) or anaerobic (which do not need oxygen to grow). Such bacteria cause attack of a variety of metals, including steels, stainless steels, aluminium, and copper, and some ceramics and concrete. A common example occurs in in aluminium fuel tanks for aircraft. When the fuel, typically kerosene, is contaminated with water, bacteria grow and excrete acids. The acids attack the aluminium, eventually causing the fuel tank to leak.

The growth of colonies of organisms on a metal surface leads to the development of oxygen concentration cells (Figure 22.10). Areas beneath the colonies are anodic, whereas unaffected areas are cathodic. In addition, the colonies of organisms reduce the rate of diffusion of oxygen to the metal, and – even if the oxygen does diffuse into the colony – the organisms tend to consume the oxygen. The concentration cell produces pitting beneath the regions covered with the organisms. Growth of the organisms, which may include products of the corrosion of the metal, produces accumulations (called tubercules) that may plug pipes, clogging water cooling systems in nuclear reactors, submarines, or chemical reactors, for instance.

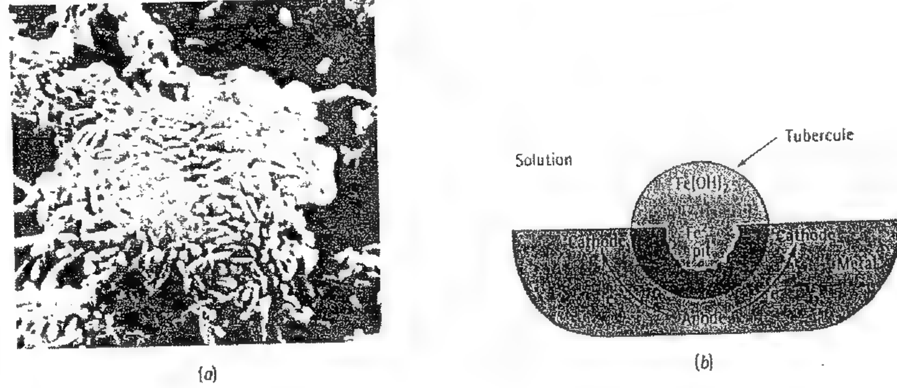


Figure 22.10
(*a*) Bacterial cells growing in a colony (× 2 700). (*b*) Formation of a tubercule and a pit under a biological colony.

22.7 Protection Against Electrochemical Corrosion

A number of techniques are used to combat corrosion, including design, coatings, inhibitors, cathodic protection, passivation, and materials selection.

Design Proper design of metal structures can slow or even avoid corrosion. Some of the steps that should be taken are as follows:

1. Prevent the formation of galvanic cells. For example, steel pipe is frequently connected to brass plumbing fixtures, producing a galvanic cell that causes the steel to corrode. By using intermediate plastic fittings to electrically insulate the steel and brass, this problem can be minimised.
2. Make the anode area much larger than the cathode area. For example, copper rivets can be used to fasten steel sheet. Because of the small area of the copper rivets, a limited cathode reaction occurs. The copper accepts few electrons, and the steel anode reaction proceeds slowly. If, on the other hand, steel rivets are used for joining copper sheet, the small steel anode area gives up many electrons, which are accepted by the large copper cathode area; corrosion of the steel rivets is then very rapid.

EXAMPLE 22.8

Consider a copper-zinc corrosion couple. If the current density at the copper cathode is 500 A.m^{-2}, calculate the weight loss per hour if (1) the copper cathode area is 10 000 mm^2 and the zinc anode area is 100 mm^2, and (2) the copper cathode area is 100 mm^2 and the zinc anode area is 10 000 mm^2.

SOLUTION

1. For the small zinc anode area:

$$I = i_{Cu}A_{Cu} = (500\ \text{A.m}^{-2})(0.01\ \text{m}^2) = 5\ \text{A}$$

$$w_{Zn} = \frac{ItM}{nF} = \frac{(5)(3\,600)(65.38)}{(2)(96\,500)} = 6.1\ \text{g.h}^{-1}$$

2. For the large zinc anode area:

$$I = i_{Cu}A_{Cu} = (500\ \text{A.m}^{-2})(0.0001\ \text{m}^2) = 0.05\ \text{A}$$

$$w_{Zn} = \frac{ItM}{nF} = \frac{(0.05)(3\,600)(65.38)}{(2)(96\,500)} = 0.061\ \text{g.h}^{-1}$$

The rate of corrosion of the zinc is reduced significantly when the zinc anode is much larger than the cathode.

3. Design components so that fluid systems are closed rather than open and so that stagnant pools do not collect. Partly filled tanks undergo waterline corrosion. Open systems continuously dissolve gas, providing ions that participate in the cathode reaction and encourage concentration cells.
4. Avoid crevices between assembled or joined materials (Figure 22.11). Welding may be a better joining technique than brazing, soldering or mechanical fastening. Galvanic cells develop in brazing or soldering, since the filler metals have a different composition from the metal being joined. Mechanical fasteners produce crevices that lead to concentration cells. However, if the filler metal is closely matched to the base metal, welding may prevent these cells from developing.
5. In some cases, the rate of corrosion cannot be reduced to a level that will not interfere with the expected lifetime of the component. In such cases, the assembly should be designed in such a manner that the corroded part can easily and economically be replaced.

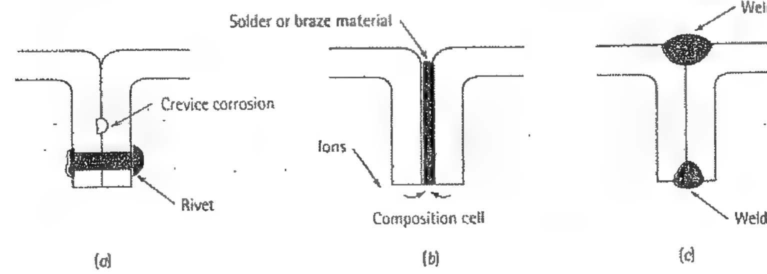


Figure 22.11
Alternative methods for joining two pieces of steel: (a) Fasteners may produce a concentration cell, (b) brazing or soldering may produce a composition cell, and (c) welding with a filler metal that matches the base metal may avoid galvanic cells.

Coatings Coatings are used to isolate the anode and cathode regions. Temporary coatings, such as grease or oil, provide some protection but are easily disrupted. Organic coatings, such as paint, or ceramic coatings, such as enamel or glass, provide better protection. However, if the coating is disrupted, a small anodic site is exposed that undergoes rapid, localised corrosion.

Metallic coatings include tin-plated and galvanised (zinc-plated) steel (Figure 22.12). A continuous coating of either metal isolates the steel from the electrolyte. However, when the coating is scratched, exposing the underlying steel, the two coatings behave differently. The zinc continues to be effective, because zinc is anodic to steel. Since the area of the exposed steel cathode is small, the zinc coating corrodes at a very slow rate and the steel remains protected. However, steel is anodic to tin, so a tiny steel anode is created when tin plate is scratched and rapid corrosion of the steel subsequently occurs.

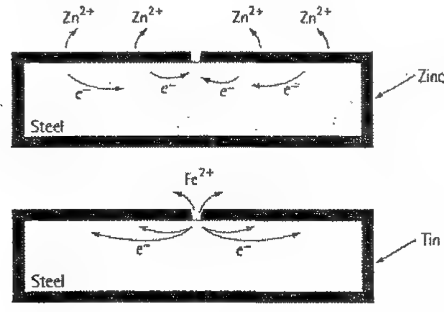


Figure 22.12
Zinc-plated steel and tin-plated steel are protected differently. Zinc protects steel even when the coating is scratched, since zinc is anodic to steel. Tin does not protect steel when the coating is disrupted, since steel is anodic with respect to tin.

Chemical conversion coatings are produced by a chemical reaction with the surface. Liquids such as zinc acid orthophosphate solutions form an adherent phosphate layer on the metal surface. The phosphate layer is, however, rather porous and is more often used to improve paint adherence. Stable, adherent, nonporous, nonconducting oxide layers form on the surface of aluminium, chromium, and stainless steel. These oxides exclude the electrolyte and prevent the formation of galvanic cells.

Inhibitors When added to the electrolyte solution, some chemicals migrate preferentially to the anode or cathode surface and produce concentration or resistance polarisation – that is, they are inhibitors. Chromate salts perform this function in automobile radiators. A variety of chromates, phosphates, molybdates, and nitrites produce protective films on anodes or cathodes in power plants and heat exchangers, thus stifling the electrochemical cell.

Cathodic Protection We can protect against corrosion by supplying the metal with electrons and forcing the metal to be a cathode (Figure 22.13). Cathodic protection can use a sacrificial anode or an impressed voltage.

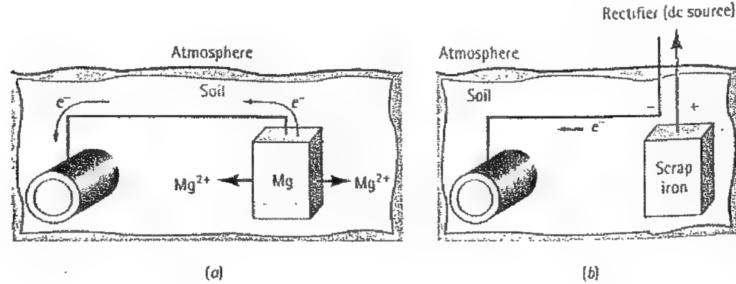


Figure 22.13
Cathodic protection of a buried steel pipeline: (a) A sacrificial magnesium anode ensures that the galvanic cell makes the pipeline the cathode. (b) An impressed voltage between a scrap iron auxiliary anode and the pipeline ensures that the pipeline is the cathode.

A sacrificial anode is attached to the material to be protected, forming an electrochemical circuit. The sacrificial anode corrodes, supplies electrons to the metal, and thereby prevents an anode reaction at the metal. The sacrificial anode, typically zinc or magnesium is consumed and must eventually be replaced. Applications include preventing corrosion of buried pipelines, ships, off-shore drilling platforms, and water heaters.

An impressed voltage is obtained from a direct current source connected between an auxiliary anode and the metal to be protected. Essentially, we have connected a battery so that electrons flow to the metal, causing the metal to be the cathode. The auxiliary anode, such as scrap iron, corrodes. Alternatively, inert anodes such as platinum can be used, in which case the anodic reactions occur in the electrolyte surrounding them.

Passivation or Anodic Protection Metals near the anodic end of the galvanic series are active and serve as anodes in most electrolytic cells. However, if these metals are made passive or more cathodic, they corrode at slower rates than normal. Passivation is accomplished by producing strong anodic polarisation, preventing the normal anode reaction; thus the term anodic protection.

We cause passivation by exposing the metal to highly concentrated oxidising solutions. If iron is dipped in very concentrated nitric acid, the iron rapidly and uniformly corrodes to form a thin, protective hydroxide coating. The coating protects the iron from subsequent corrosion in nitric acid.

We can also cause passivation by increasing the potential on the anode above a critical level. A passive film forms on the metal surface, causing strong anodic polarisation, and the current decreases to a very low level. Passivation of aluminium is called anodising, and a thick oxide coating is produced. This oxide layer can be dyed to produce attractive colours.

Materials Selection and Treatment Corrosion can be prevented or minimised by selecting appropriate materials and heat treatments. In castings, for example, segregation causes tiny, localised galvanic cells that accelerate corrosion. We can improve corrosion resistance with a homogenisation heat treatment. When metals are formed into finished shapes by bending, differences in the amount of cold work and residual stresses cause local stress cells. These may be minimised by a stress relief anneal or a full recrystallisation anneal.

The heat treatment is particularly important in austenitic stainless steels (Figure 22.14). When the steel cools slowly from 870°C to 425°C, chromium carbides precipitate at the grain boundaries. The austenite at the grain boundaries may contain less than 12% chromium, which is the minimum required to produce a passive oxide layer. The steel is sensitised. Because the grain boundary regions are small and highly anodic, rapid corrosion of the austenite at the grain boundaries occurs. There are several techniques by which we can minimise the problem.

1. If the steel contains less than 0.03% C, the chromium carbides do not form.
2. If the percent chromium is very high, the austenite may not be depleted to below 12% Cr, even if the chromium carbides form.
3. Addition of titanium or niobium ties up the carbon as TiC or NbC, preventing the formation of chromium carbide. The steel is said to be stabilised.

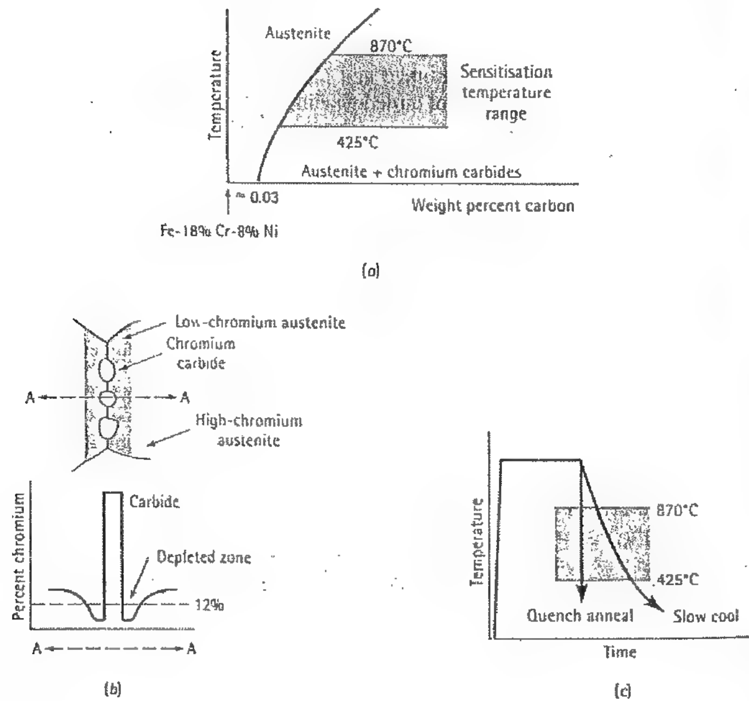


Figure 22.14
(a) Intergranular corrosion takes place in austenitic stainless steel. (b) Slow cooling permits chromium carbides to precipitate at grain boundaries. (c) A quench anneal to dissolve the carbides may prevent intergranular corrosion.

4. The sensitisation temperature range – 425°C to 870°C – should be avoided during manufacture and service.
5. In a quench anneal heat treatment, the stainless steel is heated above 870°C, causing the chromium carbides to dissolve. The structure, now containing 100% austenite, is rapidly quenched to prevent formation of carbides.

EXAMPLE 22.9 Design of a Corrosion Protection System

Steel troughs are located in a field to provide drinking water for a herd of cattle. The troughs frequently rust though and must be replaced. Design a system to prevent or delay this problem.

SOLUTION

The troughs are likely a low-carbon, unalloyed steel containing ferrite and cementite, producing a composition cell. The waterline in the trough, which is partially filled with water, provides a concentration cell. The trough is also exposed to the environment and the water is contaminated with impurities. Consequently, corrosion of the unprotected steel tank is to be expected.

Several approaches might be used to prevent or delay corrosion. We might, for example fabricate the trough using stainless steel or aluminium. Either would provide better corrosion resistance than the plain carbon steel, but both are considerably more expensive than the current material.

We might suggest using cathodic protection; a small magnesium anode could be attached to the inside of the trough. The anode corrodes sacrificially and prevents corrosion of the steel. This would require that the farm operator regularly check the tank to be sure that the anode is not completely consumed. We also want to be sure that magnesium ions introduced into the water are not a health hazard.

Another approach would be to protect the steel trough using a suitable coating. Painting the steel (that is, introducing a protective polymer coating) and using a tin-plated steel to provide protection as long as the coating is not disrupted.

The most likely approach is to use a galvanised steel, taking advantage of the protective coating and the sacrificial behaviour of the zinc. Corrosion is very slow, due to the large anode area, even if the coating is disrupted. Furthermore, the galvanised steel is relatively inexpensive, readily available, and does not require frequent inspection.

EXAMPLE 22.10 Design of a Stainless Steel Weldment

A piping system used to transport a corrosive liquid is fabricated from 304 stainless steel BS304S15. Welding of the pipes is required to assemble the system. Unfortunately, corrosion occurs and the corrosive liquid leaks from the pipes near the weld. Identify the problem and design a system to prevent corrosion in the future.

SOLUTION

Table 12.4 shows that the 304 stainless steel contains 0.08% C, causing the steel to be sensitised if it is improperly heated or cooled during welding. Figure 22.15 shows the maximum temperatures reached in the fusion and heat-affected zones during welding. A portion of the pipe in the HAZ heats into the sensitisation temperature range, permitting chromium carbides to precipitate. If the cooling rate of the weld is very slow, the fusion zone and other areas of the heat-affected zone may also be affected. Sensitisation of the weld area, therefore, is the likely reason for corrosion of the pipe in the region of the weld.

Several solutions to the problem may be considered. We might use a welding process that provides very rapid rates of heat input, causing the weld to heat and cool very quickly. If the steel is exposed to the sensitisation temperature range for only a

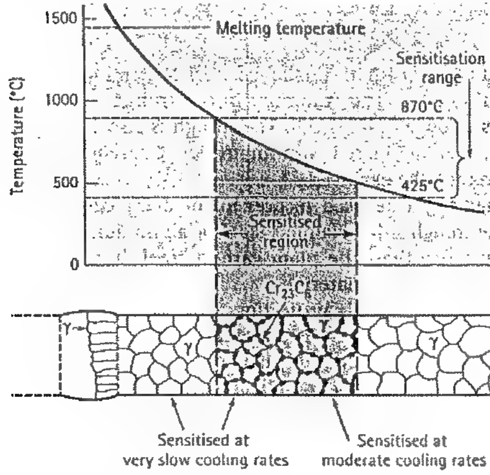


Figure 22.15
The peak temperature surrounding a stainless steel weld and the sensitised structure produced when the weld slowly cools (*for* Example 22.10).

brief time, chromium carbides may not precipitate. Joining processes such as laser welding or electron beam welding are high-rate-of-heat-input processes, but they are expensive. In addition, electron beam welding requires the use of a vacuum, and it may not be feasible to assemble the piping system in a vacuum chamber.

We might heat treat the assembly after the weld is made. By performing a quench anneal, any precipitated carbides are redissolved during the anneal and do not re-form during quenching. However, it may be impossible to perform this treatment on a large assembly.

We might check the original welding procedure to determine if the pipe was preheated prior to joining in order to minimise the development of stresses due to the welding process. If the pipe was preheated, sensitisation would be more likely to occur. We would recommend that any preheat procedure be suspended.

Perhaps our best solution is to use a stainless steel that is not subject to sensitisation. For example, carbides do not precipitate in a 304L stainless steel, BS 304S12, which contains less than 0.03% C. The low-carbon stainless steels are more expensive than the normal 304 steel; however, the extra cost does prevent the corrosion process and still permits us to use conventional joining techniques.

22.8 Microbiological Degradation and Biodegradable Polymers

Attack by a variety of insects and microbes is one form of 'corrosion' of polymers. Relatively simple polymers (such as polyethylene, polypropylene, and polystyrene), high-molecular-weight polymers, crystalline polymers, and thermosets are relatively immune to attack.

However, certain polymers – including polyesters, polyurethanes, cellulosics, and plasticised polyvinyl chloride (which contains additives that reduce the degree of polymerisation) – are particularly vulnerable to microbial degradation. These polymers can be broken into low-molecular-weight molecules by radiation or chemical attack until they are small enough to be ingested by the microbes.

We take advantage of microbial attack by producing *biodegradable* polymers, thus helping to remove the material from the waste stream. Biodegradation requires the complete conversion of the polymer to carbon dioxide, water, inorganic salts, and other small by-products produced by the ingestion of the material by bacteria. Polymers such as cellulosics can easily be broken into molecules with low molecular weights and are therefore biodegradable. In addition, special polymers are produced to degrade rapidly; a copolymer of polyethylene and starch is one example. Bacteria attack the starch portion of the polymer and reduce the molecular weight of the remaining polyethylene. Polymers produced from bacteria and which have mechanical properties similar to those of polypropylene are also rapidly degraded by bacteria when the polymer is returned to the environment.

22.9 Oxidation and Other Gas Reactions

Materials of all types may react with oxygen and other gases. These reactions can, like corrosion, alter the composition, properties, or integrity of a material.

Oxidation of Metals Metals may react with oxygen to produce an oxide at the surface. We are interested in three aspects of this reaction: the ease with which the metal oxidises, the nature of the oxide film that forms, and the rate at which oxidation occurs.

The ease with which oxidation occurs is given by the free energy of formation for the oxide (Figure 22.16). There is a large driving force for the oxidation of magnesium and aluminium, but there is little tendency for the oxidation of nickel or copper.

EXAMPLE 22.11

Explain why we should not add alloying elements such as chromium to pig iron before the pig iron is converted to steel in a basic oxygen furnace at 1700°C.

SOLUTION

In a basic oxygen furnace, we lower the carbon content of the metal from about 4% to much less than 1% by blowing pure oxygen through the molten metal. If chromium were already present before the steel-making began, chromium would oxidise before the carbon (Figure 22.16), since chromium oxide has a lower free energy of formation (or is more stable) than carbon dioxide (CO_2). Thus, any expensive chromium added would be lost before the carbon was removed from the pig iron.

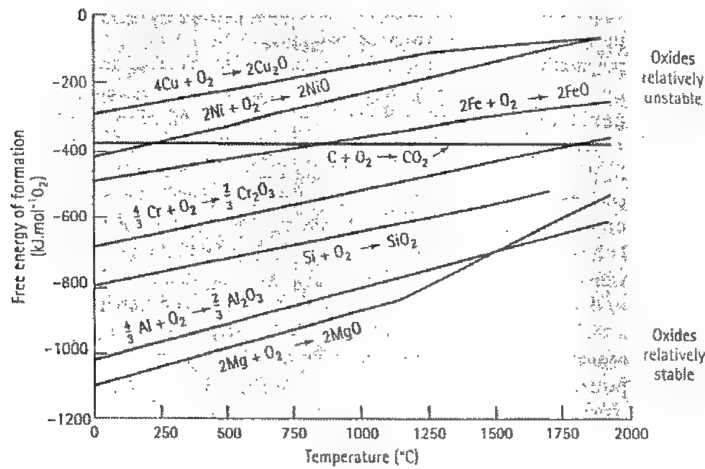


Figure 22.16
The free energy of formation of selected oxides as a function of temperature. A large negative free energy indicates a more stable oxide.

The type of oxide film influences the rate at which oxidation occurs (Figure 22.17). For the oxidation reaction

$$nM + mO_2 \rightarrow M_nO_{2m} \quad (22.12)$$

the Pilling-Bedworth (P-B) ratio is:



$$\text{P}-\text{B ratio} = \frac{\text{oxide volume per metal atom}}{\text{metal volume per metal atom}} = \frac{(M_{oxide})(\rho_{metal})}{n(M_{metal})(\rho_{oxide})} \quad (22.13)$$

where M is the atom or molecular mass, ρ is the density, and n is the number of metal atoms in the oxide, as defined in Equation 22.12.

If the Pilling-Bedworth ratio is less than one, the oxide occupies a smaller volume than the metal from which it formed; the coating is therefore porous and oxidation continues rapidly – typical of metals such as magnesium. If the ratio is one or two, the volumes of the oxide and metal are similar, and an adherent, nonporous, protective film forms – typical of aluminium and titanium. If the ratio exceeds two, the oxide occupies a large volume and may flake from the surface, exposing fresh metal that continues to oxidise – typical of iron. Although the Pilling-Bedworth equation historically has been used to characterise oxide behaviour many, exceptions to this behaviour are observed.

EXAMPLE 22.12

The density of aluminium is 2.7 $Mg.m^{-3}$ and that of Al_2O^3 is about 4 $Mg.m^{-3}$. Describe the characteristics of the aluminium oxide film. Compare with the oxide film that forms on tungsten. The density of tungsten is 19.254 $Mg.m^{-3}$ and that of WO_3 is 7.3 $Mg.m^{-3}$.

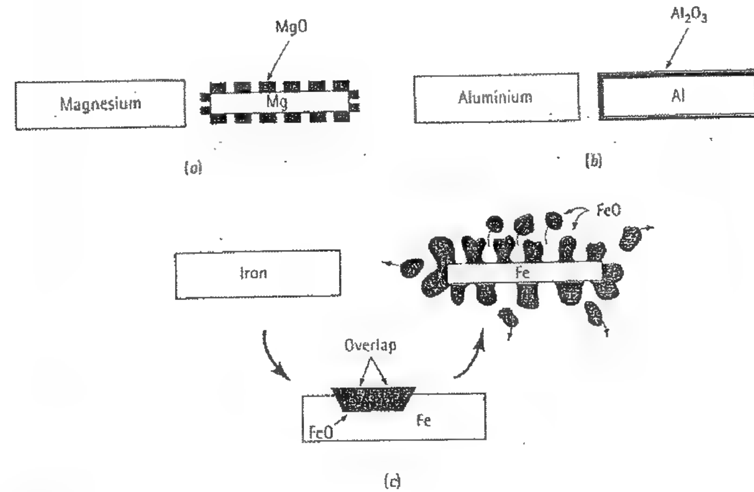


Figure 22.17
Three types of oxides may form, depending on the volume ratio between the metal and the oxide: (a) magnesium produces a porous oxide film, (b) aluminium forms a protective, adherent, nonporous oxide film, and (c) iron forms an oxide film that spalls off the surface and provides poor protection.

SOLUTION

For $2Al + 3/2O_2 \rightarrow Al_2O_3$, the molecular weight of Al_2O_3 is 101.96 and that of aluminium is 26.981.

$$\text{P-B} = \frac{M_{Al_2O_3}\rho_{Al}}{nM_{Al}\,\rho_{Al_2O_3}} = \frac{(101.96)(2.7)}{(2)(26.981)(4)} = 1.28$$

For tungsten, $W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$. The molecular weight of WO_3 is 231.85 and that of tungsten is 183.85:

$$\text{P-B} = \frac{M_{WO_3}\rho_W}{nM_W\rho_{WO_3}} = \frac{(231.85)(19.254)}{(1)(183.85)(7.3)} = 3.33$$

Since P-B ≈ 1 for aluminium, the Al_2O_3 film is nonporous and adherent, providing protection to the underlying aluminium. However, P-B > 2 for tungsten, so the WO_3 should be nonadherent and nonprotective.

The rate at which oxidation occurs depends on the access of oxygen to the metal atoms. A linear rate of oxidation occurs when the oxide is porous (as in magnesium) and oxygen has continued access to the metal surface:

$$y = kt \quad (22.14)$$

where y is the thickness of the oxide, t is the time, and k is a constant that depends on the metal and temperature.

A parabolic relationship is observed when diffusion of ions or electrons through a nonporous oxide layer is the controlling factor. This relationship is observed in iron, copper, and nickel:

$$y = \sqrt{kt} \tag{22.15}$$

Finally, a logarithmic relationship is observed for the growth of thin oxide films that are particularly protective, as for aluminium and possibly chromium:

$$y = k \ln (ct + 1) \tag{22.16}$$

where k and c are constants for a particular temperature, environment, and composition.

EXAMPLE 22.13

At 1 000°C, pure nickel follows a parabolic oxidation curve given by the constant $k = 3.9 \times 10^{-16}\ m^2.s^{-1}$ in an oxygen atmosphere. If this relationship is not affected by the thickness of the oxide film, calculate the time required for a 1 mm-thick nickel sheet to oxidise completely.

SOLUTION

Assuming that the sheet oxidises from both sides:

$$y = \sqrt{kt} = \sqrt{(3.9\times10^{-16})(t)} = \frac{(1\times10^{-3}\ \text{mm/m})}{2\ \text{sides}} = 0.5\times10^{-3}\ \text{m}$$

$$t = \frac{(0.5\times10^{-3})^2}{3.9\times10^{-16}} = 6.4\times10^{8}\ \text{s} = 20.3\ \text{years}$$

Temperature also affects the rate of oxidation. In many metals, the rate of oxidation is controlled by the rate of diffusion of oxygen or metal ions through the oxide. If oxygen diffusion is more rapid, oxidation occurs between the oxide and the metal; if metal ion diffusion is more rapid, oxidation occurs at the oxide-atmosphere interface. Consequently, we would expect oxidation rates to follow an Arrhenius relationship, increasing exponentially as the temperature increases.

Oxidation and Thermal Degradation of Polymers Polymers degrade when heated and/or exposed to oxygen. A polymer chain may be ruptured, producing two macroradicals. In rigid thermosets, the macroradicals may instantly recombine (a process called the *cage* effect), resulting in no net change in the polymer. However, in the more flexible thermoplastics – particularly for amorphous rather than crystalline polymers – recombination does not occur and the result is a decrease in the molecular weight, the viscosity, and the mechanical properties of the polymer. Depolymerisation continues as the polymer is exposed to the high temperature. Polymer chains can also *unzip*. In this case, individual monomers are removed one after another from the ends of the chain, gradually reducing the molecular weight of the

remaining chains. As the degree of polymerisation decreases, the remaining chains become more heavily branched or cyclisation may occur. In *cyclisation*, the two ends of the same chain may be bonded together to form a ring.

Polymers also degrade by the loss of side groups on the chain. Chloride ions (in polyvinyl chloride) and benzene rings (in polystyrene) are lost from the chain, forming by-products. For example, as polyvinyl chlorine is degraded, hydrochloric acid (HCl) is produced. Hydrogen atoms are bonded more strongly to the chains; thus, polyethylene does not degrade as easily as PVC or PS. Fluoride ions (in PTFE) are more difficult to remove than hydrogen atoms, providing PTFE with its high-temperature resistance.

22.10 Wear and Erosion

Wear and erosion remove material from a component by mechanical attack of solids or liquids. Corrosion and mechanical failure also contribute to this type of attack.

Adhesive Wear Adhesive wear – also known as scoring, galling, or seizing – occurs when two solid surfaces slide over one another under pressure. Surface projections, or asperities, are plastically deformed and eventually welded together by the high local pressures (Figure 22.18). As sliding continues, these bonds are broken, producing cavities on one surface, projections on the second surface, and frequently tiny, abrasive particles – all of which contribute to further wear of the surfaces.

Many factors may be considered in trying to improve the wear resistance of materials. Designing components so that loads are small, surfaces are smooth, and continual lubrication is possible helps prevent adhesions that cause the loss of material.

The properties and microstructure of the material are also important. Normally, if both surfaces have high hardnesses, the wear rate is low. High strength, to help resist the applied loads, and good toughness and ductility, which prevent tearing of material from the surface, may be beneficial. Ceramic materials, with their exceptional hardness, are expected to provide good adhesive wear resistance.

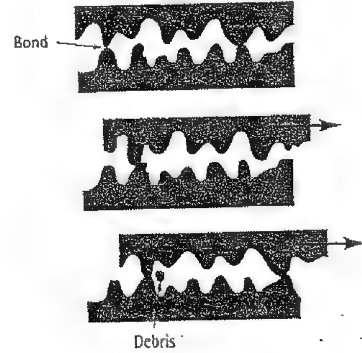


Figure 22.18
The asperities on two rough surfaces may initially be bonded. A sufficient force breaks the bonds and the surfaces slide. As they slide, asperities may be fractured, wearing away the surfaces and producing debris.

Wear resistance of polymers can be improved if the coefficient of friction is reduced by the addition of polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon) or if the polymer is strengthened by the introduction of reinforcing fibres such as glass, carbon, or aramid.

Abrasive Wear When material is removed from a surface by contact with hard particles, abrasive wear occurs. The particles either may be present at the surface of a second material or may exist as loose particles between two surfaces (Figure 22.19). This type of wear is common in machinery such as ploughs, scraper blades, crushers, and grinders used to handle abrasive materials and may also occur when hard particles are unintentionally introduced into moving parts of machinery. Abrasive wear is also used for grinding operations to remove material intentionally.

Materials with a high hardness, good toughness, and high hot strength are most resistant to abrasive wear. Typical materials used for abrasive wear applications include quenched and tempered steels; carburised or surface-hardened steels; cobalt alloys such as Stellite; composite materials, including tungsten carbide cermets; white cast irons; and hard surfaces produced by welding. Most ceramic materials also resist wear effectively because of their high hardness; however, their brittleness may sometimes limit their usefulness in abrasive wear conditions.

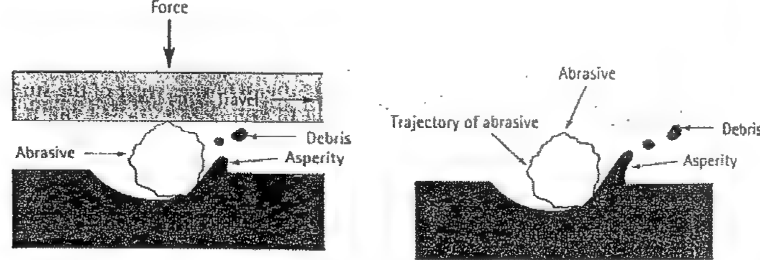


Figure 22.19
Abrasive wear, caused by either trapped or free-flying abrasives, produces troughs in the material, piling up asperities that may fracture into debris.

Liquid Erosion The integrity of a material may be destroyed by erosion caused by high pressures associated with a moving liquid. The liquid causes strain hardening of the metal surface, leading to localised deformation, cracking, and loss of material. Two types of liquid erosion deserve mention.

Cavitation occurs when a liquid containing a dissolved gas enters a low-pressure region. Gas bubbles, which precipitate and grow in the liquid, collapse when the pressure subsequently increases. The high-pressure, local shock wave that is produced may exert a pressure of hundreds of $MN.m^{-2}$ against the surrounding material. Cavitation is frequently encountered in propellers, dams, and spillways, and hydraulic pumps.

Liquid impingement occurs when liquid droplets carried in a rapidly moving gas strike a metal surface. High localised pressures develop because of the initial impact and the rapid lateral movement of the droplets from the impact point along the metal surface. Water droplets carried by steam may erode turbine blades in steam generators and nuclear power plants.

Liquid erosion can be minimised by proper materials selection and design. Minimising the liquid velocity, assuring that the liquid is deaerated, selection of hard, tough materials to absorb the impact of the droplets, and coating the material with an energy-absorbing elastomer all may help minimise erosion.

SUMMARY

- Corrosion causes deterioration of all types of materials. Designers and engineers must know how corrosion occurs in order to consider suitable designs, materials selection, or protective measures.
- In chemical corrosion, a material is dissolved in a solvent, resulting in the loss of material. All materials – metals, ceramics, polymers and composites – are subject to this form of attack. Choice of appropriate materials having a low solubility in a given solvent or use of inert coatings on materials helps avoid or reduce chemical corrosion.
- Electrochemical corrosion requires that a complete electric circuit develop. The anode corrodes and a by-product such as rust forms at the cathode. Because an electric circuit is required, this form of corrosion is most serious in metals and alloys:
  - Composition cells are formed by the presence of two different metals, two different phases within a single alloy, or even segregation within a single phase.
  - Stress cells form when the level of residual or applied stresses vary within the metal; the regions subjected to the highest stress are the anode and, consequently, they corrode. Stress corrosion cracking and corrosion fatigue are examples of stress cells.
  - Concentration cells form when a metal is exposed to a nonuniform electrolyte; for example, the portion of a metal exposed to the lowest oxygen content corrodes. Pitting corrosion, waterline corrosion, and crevice corrosion are examples of these cells. Microbiological corrosion, in which colonies of organisms such as bacteria grow on the metal surface, is another example of a concentration cell.
- Electrochemical corrosion can be minimised or prevented by using electrical insulators to break the electric circuit, designing and manufacturing assemblies without crevices, designing assemblies so that the anode area is unusually large compared with that of the cathode, using protective and even sacrificial coatings, inhibiting the action of the electrolyte, supplying electrons to the metal by means

of an impressed voltage, using heat treatments that reduce residual stresses or segregation, and a host of other actions.

- Oxidation degrades most materials. While an oxide coating provides protection for some metals such as aluminium, most materials are attacked by oxygen. Diffusion of oxygen and metallic atoms is often important; therefore oxidation occurs most rapidly at elevated temperatures.
- Other factors, such as attack by microbes, damage caused by radiation, and wear or erosion of a material may also cause a material to deteriorate.

GLOSSARY

Abrasive wear
Removal of material from surfaces by the cutting action of particles.

Adhesive wear
Removal of material from surfaces of moving equipment by momentary local bonding, then bond fracture, at the surfaces.

Anode
The location at which corrosion occurs as electrons and ions are given up in an electrochemical cell.

Anodising
An anodic protection technique in which a thick oxide layer is deliberately produced on a metal surface.

Cathode
The location at which electrons are accepted and a by-product is produced during corrosion.

Cavitation
Erosion of a material surface by the pressures produced when a gas bubble collapses within a moving liquid.

Chemical corrosion
Removal of atoms from a material by virtue of the solubility or chemical reaction between the material and the surrounding liquid.

Composition cells
Electrochemical corrosion cells produced between two materials having a different composition. Also known as galvanic cells.

Concentration cells
Electrochemical corrosion cells produced between two locations on a material at which the composition of the electrolyte is different.

Crevice corrosion
A special concentration cell in which corrosion occurs in crevices because of the low concentration of oxygen.

Dezincification
A special chemical corrosion process by which both zinc and copper atoms are removed from brass, but the copper is replated back onto the metal.

Electrochemical cell
A cell in which electrons and ions can flow by separate paths between two materials, producing a current which, in turn, leads to corrosion or plating.

Electrochemical corrosion
Corrosion produced by the development of a current in an electrochemical cell that removes ions from the material.

Electrode potential
Related to the tendency of a material to corrode. The potential is the voltage produced between the material and a standard electrode.

Electrolyte
The conductive medium through which ions move to carry current in an electrochemical cell.

Emf series
The arrangement of elements according to their electrode potential, or their tendency to corrode.

Faraday's equation
The relationship that describes the rate at which corrosion or plating occurs in an electrochemical cell.

Galvanic series
The arrangement of alloys according to their tendency to corrode in a particular environment.

Graphitic corrosion
A special chemical corrosion process by which iron is leached from cast iron, leaving behind a weak, spongy mass of graphite.

Impressed voltage
A cathodic protection technique by which a direct current is introduced into the material to be protected, thus preventing the anode reaction.

Inhibitors
Additions to the electrolyte that preferentially migrate to the anode or cathode, cause polarisation, and reduce the rate of corrosion.

Intergranular corrosion
Corrosion at grain boundaries because grain boundary segregation or precipitation produces local galvanic cells.

Liquid impingement
Erosion of a material caused by the impact of liquid droplets carried by a gas stream.

Nernst equation
The relationship that describes the effect of electrolyte concentration on the electrode potential in an electrochemical cell.

Oxidation
Reaction of a metal with oxygen to produce a metallic oxide. This normally occurs most rapidly at high temperatures.

Oxidation reaction
The anode reaction by which electrons are given up to the electrochemical cell.

Oxygen starvation
The concentration cell in low-oxygen regions of the electrolyte cause the underlying material to behave as the anode and to corrode.

Passivation
Producing strong anodic polarisation by causing a protective coating to form on the anode surface and to thereby interrupt the electric circuit.

Pilling–Bedworth ratio
Describes the type of oxide film that forms on a metal surface during oxidation.

Polarisation
Changing the voltage between the anode and cathode to reduce the rate of corrosion. *Activation* polarisation is related to the energy required to cause the anode or cathode reaction; *concentration* polarisation is related to change in the composition of the electrolyte; and *resistance* polarisation is related to the electrical resistivity of the electrolyte.

Quench anneal
The heat treatment used to dissolve carbides and prevent intergranular corrosion in stainless steels.

Reduction reaction
The cathode reaction by which electrons are accepted from the electrochemical cell.

Sacrificial anode
Cathodic protection by which a more anodic material is connected electrically to the material to be protected. The anode corrodes to protect the desired material.

Sensitisation
Precipitation of chromium carbides at the grain boundaries in stainless steels, making the steel sensitive to intergranular corrosion.

Stabilisation
Addition of titanium or niobium to a stainless steel to prevent intergranular corrosion.

Stress cells
Electrochemical corrosion cells produced by differences in imposed or residual stresses at different locations in the material.

Stress corrosion
Deterioration of a material in which an applied stress accelerates the rate of corrosion.

Tubercule
Accumulations of microbial organisms and corrosion by-products on the surface of a material.

PROBLEMS

22.1 A grey cast iron pipe is used in the natural gas distribution system for a city. The pipe fails and leaks, even though no corrosion noticeable to the naked eye has occurred. Offer an explanation for why the pipe failed.

22.2 A brass plumbing fitting produced from a Cu-30% Zn alloy operates in the hot water system of a large office building. After some period of use, cracking and leaking occur. On visual examination, no metal appears to have been corroded. Offer an explanation for why the fitting failed.

22.3 Suppose 10 g of Sn^{2+} are dissolved in 1 000 ml of water to produce an electrolyte. Calculate the electrode potential of the tin half-cell.

22.4 A half-cell produced by dissolving copper in water produces an electrode potential of +0.32 V. Calculate the amount of copper that must have been added to 1 000 ml of water to produce this potential.

22.5 An electrode potential in a platinum half-cell is 1.10 V. Determine the concentration of Pt^{4+} ions in the electrolyte.

22.6 A current density of 500 $A.m^{-2}$ is applied to a 0.015 m^2 cathode. What period of time is required to plate out a 1 mm-thick coating of silver onto the cathode?

22.7 We wish to produce 100 g of platinum per hour on a 0.1 m^2 cathode by electroplating. What plating current density is required? Determine the current required.

22.8 A 1 m-square steel plate is coated on both sides with a 0.05 mm-thick layer of zinc. A current density of 200 $A.m^{-2}$ is applied to the plate in an aqueous solution. Assuming that the zinc corrodes uniformly, determine the length of time required before the steel is exposed.

22.9 A 50 mm-inside-diameter, 4 m-long copper distribution pipe in a plumbing system is accidentally connected to the power system of a manufacturing plant, causing a current of 0.05 A to flow through the pipe. If the wall thickness of the pipe is 3 mm, estimate the time required before the pipe begins to leak, assuming a uniform rate of corrosion.

22.10 A steel surface 0.1 m × 1 m is coated with a 0.02 mm-thick layer of chromium. After one year of exposure to an electrolytic cell, the chromium layer is completely removed. Calculate the current density required to accomplish this removal.

22.11 A corrosion cell is composed of a 0.03 m^2 copper sheet and a 0.002 m^2 iron sheet, with a current density of 6 000 $A.m^{-2}$ applied to the copper. Which material is the anode? What is the rate of loss of metal from the anode per hour?

22.12 A corrosion cell is composed of a 0.002 m^2 copper sheet and a 0.04 m^2 iron sheet, with a current density of 7 000 $A.m^{-2}$ applied to the copper. Which material is the anode? What is the rate of loss of metal from the anode per hour?

22.13 Alclad is a laminar composite composed of two sheets of commercially pure aluminium (alloy 1100) sandwiched around a core of 2024 aluminium alloy. Discuss the corrosion resistance of the composite. Suppose that a portion of one of the 1 100 layers was machined off, exposing a small patch of the 2024 alloy. How would this affect the corrosion resistance? Explain. Would there be a difference in behaviour if the core material were 3003 aluminium? Explain.

22.14 The leaf springs for an automobile are formed from a high-carbon steel. For best corrosion resistance, should the springs be formed by hot working or cold working? Explain. Would corrosion still occur even if you use the most desirable forming process? Explain.

22.15 Several types of metallic coatings are used to protect steel, including zinc, lead, tin, cadmium, aluminium, and nickel. In which of these cases will the coating provide protection

even when the coating is locally disrupted? Explain.

22.16 An austenitic stainless steel corrodes in all of the heat-affected zone surrounding the fusion zone of a weld. Explain why corrosion occurs and discuss the type of welding process or procedure that might have been used. What might you do to prevent corrosion in this region?

22.17 A steel is securely tightened onto a bolt in an industrial environment. After several months, the nut is found to contain numerous cracks, even though no externally applied load acts on the nut. Explain why cracking might have occurred.

22.18 The shaft for a propeller on a ship is carefully designed so that the applied stresses are well below the endurance limit for the material. Yet after several months, the shaft cracks and fails. Offer an explanation for why failure might have occurred under these conditions.

22.19 An aircraft wing composed of carbon fibre reinforced epoxy is connected to a titanium forging on the fuselage. Will the anode for a corrosion cell be the carbon fibre, the titanium, or the epoxy? Which will most likely be the cathode? Explain.

22.20 The inside surface of a cast iron pipe is covered with tar, which provides a protective coating. Acetone in a chemical laboratory is drained through the pipe on a regular basis. Explain why, after several weeks, the pipe begins to corrode.

22.21 A cold-worked copper tube is soldered, using a lead-tin alloy, into a steel connector. What types of electrochemical cells might develop due to this connection? Which of the materials would you expect to serve as the anode and suffer the most extensive damage due to corrosion? Explain.

22.22 Pure tin is used to provide a solder connection for copper in many electrical uses. Which metal will most likely act as the anode?

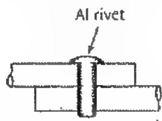


Figure 22.20
Two steel sheets joined by an aluminium rivet (*for* Problem 22.25).

22.23 Sheets of annealed nickel, cold-worked nickel, and recrystallised nickel are placed into an electrolyte. Which would be most likely to corrode? Which would be least likely to corrode? Explain.

22.24 A pipeline carrying liquid fertiliser crosses a small creek. A large tree washes down the creek and is wedged against the steel pipe. After some time, a hole is produced in the pipe at the point where the tree touches the pipe, with the diameter of the hole larger on the outside of the pipe than on the inside of the pipe. The pipe then leaks fertiliser into the creek. Offer an explanation of why the pipe corroded.

22.25 Two sheets of a 0.4%C steel (BS080A40) are joined together with an aluminium rivet (Figure 22.20). Discuss the possible corrosion cells that might be created as a result of this joining process. Recommend a joining process that might minimise some of these cells.

22.26 Figure 22.21 shows a cross-section through an epoxy-encapsulated integrated circuit, including a small microgap between the copper lead frame and the epoxy polymer. Suppose chloride ions from the manufacturing process penetrate the package. What types of corrosion cells might develop? What portions of the integrated circuit are most likely to corrode?

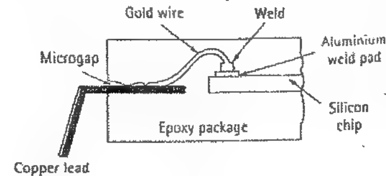


Figure 22.21
Cross-section through an integrated circuit showing the external lead connection to the chip (*for* Problem 22.26).

22.27 A current density of 1 000 $A.m^{-2}$ is applied to the iron in an iron-zinc corrosion cell. Calculate the weight loss of zinc per hour

(a) if the zinc has a surface area of 0.001 m^2 and the iron has a surface area of 0.1 m^2 and

(b) if the zinc has a surface area of 0.1 m^2 and the iron has a surface area of 0,01 m^2.

22.28 Determine the Pilling-Bedworth ratio for the following metals and predict the behaviour of the oxide that forms on the surface. Is the oxide protective, does it flake off the metal, or is it permeable? (*See* Appendix A for the metal density.)

	Oxide Density ($Mg.m^{-3}$)
Mg-MgO	3.60
$Na-Na_2O$	2.27
$Ti-TiO_2$	5.10
$Fe-Fe_2O_3$	5.30
$Ce-Ce_2O_3$	6.86
$Nb-Nb_2O_5$	4.47
$W-WO_3$	7.30

22.29 Oxidation of most ceramics is not considered to be a problem. Explain.

22.30 A sheet of copper is exposed to oxygen at 1 000°C. After 100 h, 24.6 g of copper are lost per mm^2 of surface area; after 250 h, 38.8 $g.mm^{-2}$ are lost; and after 500 h, 55.0 $g.mm^{-2}$ are lost. Determine whether oxidation is parabolic, linear, or logarithmic, then determine the time required for a 7.5 mm sheet of copper to be completely oxidised. The sheet of copper is oxidised from both sides.

22.31 At 800°C, iron oxidises at a rate of 1.4 $g.mm^{-2}$ per hour; at 1 000°C, iron oxidises at a rate of 6.56 $g.mm^{-2}$ per hour. Assuming a parabolic oxidation rate, determine the maximum temperature at which iron can be held if the oxidation rate is to be less than 0.50 $g.mm^{-2}$ per hour.

Design Problems

22.32 A cylindrical steel tank 1 m in diameter and 2.5 m long is filled with water. We find that a current density of 150 $A.m^{-2}$ acting on the steel is required to prevent corrosion. Design a sacrificial anode system hat will protect the tank.

22.33 The drilling platforms for offshore oil rigs are supported on large steel columns resting on the bottom of the ocean. Design an approach to ensure that corrosion of the supporting steel columns does not occur.

22.34 A storage building is to be produced using steel sheet for the siding and roof. Design a corrosion-protection system for the steel.

22.35 Design the materials for the scraper blade for a piece of earthmoving equipment.

CHAPTER 23

Failure – Origin, Detection, and Prevention

23.1 Introduction

Despite our understanding of the behaviour of materials, failures frequently occur. The sources of these failures include improper design, materials selection, and materials processing, as well as abuse. The engineer must anticipate potential failures and consequently, exercise good design, materials and processing selection, quality control, and testing to prevent failures. When failures do occur, the engineer must determine the cause so that failures can be prevented in the future.

The topic of failure analysis is far too complex to cover in one chapter, but we can discuss a few general principles. First, we identify the fracture mechanism by which failure occurs. Then, we discuss some measures – including nondestructive testing techniques – that may help us prevent failures.

23.2 Determining the Fracture Mechanism in Metal Failures

Failure analysis requires a combination of technical understanding, careful observation, detective work, and common sense. An understanding of fracture mechanisms is essential for us to determine the cause of failure. This section concentrates on identifying the mechanism by which a metal fails when subjected to stress. We consider six common fracture mechanisms: ductile, brittle, fatigue, creep and stress rupture, and stress corrosion.

Ductile Fracture Ductile fracture normally occurs in a transgranular manner (through the grains) in metals that have good ductility and toughness. Often, a considerable amount of deformation – including necking – is observed in the failed component. The deformation occurs before the final fracture. Ductile fractures are usually caused by simple overloads, or by applying too high a stress to the material.

In a simple tensile test, ductile fracture begins with the nucleation, growth, and coalescence of microvoids at the centre of the test bar (Figure 23.1). Microvoids form

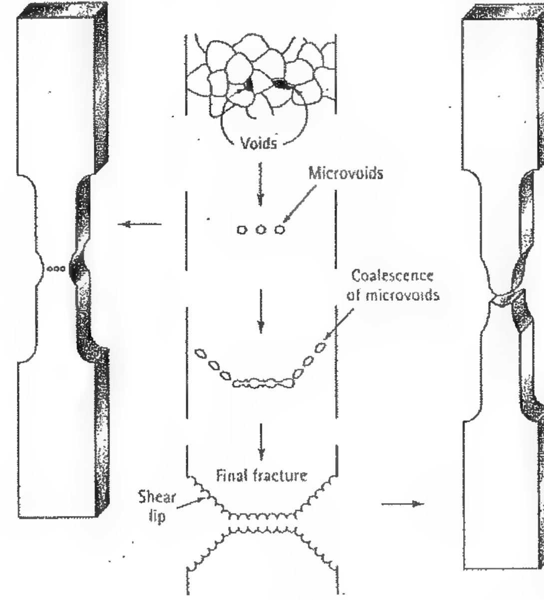


Figure 23.1
When a ductile material is pulled in a tensile test, necking begins and voids form – starting near the centre of the bar – by nucleation at grain boundaries or inclusions. As deformation continues, a 45° shear lip may form, producing a final cup and cone fracture.

when a high stress causes separation of the metal at grain boundaries or interfaces between the metal and inclusions. As the local stress increases, the microvoids grow and coalesce into larger cavities. Eventually, the metal-to-metal contact area is too small to support the load and fracture occurs.

Deformation by slip also contributes to the ductile fracture of a metal. We know that slip occurs when the resolved shear stress reaches the critical resolved shear stress and that the resolved shear stresses are highest at a 45° angle to the applied tensile stress (Schmid's law).

These two aspects of ductile fracture give the failed surface characteristic features. In thick metal sections, we expect to find evidence of necking, with a significant portion of the fracture surface having a flat face where microvoids first nucleated and coalesced, and a small shear lip, where the fracture surface is at a 45° angle to the applied stress. The shear lip, indicating that slip occurred, gives the fracture a cup and cone appearance (Figure 23.2). Simple macroscopic observation of this fracture may be sufficient to identify the ductile fracture mode.

Examination of the fracture surface at a high magnification – perhaps using a scanning electron microscope – reveals a dimpled surface (Figure 23.3). The dimples are traces of the microvoids produced during fracture. Normally, these microvoids are



Figure 23.2
The cup and cone fracture observed when a ductile material (in this case, an annealed low carbon steel) fractures in a tensile test. The original diameter of the test bar was 12.8 mm.

round, or equiaxed, when a normal tensile stress produces the failure [Figure 23.4(a)]. However, on the shear lip, the dimples are oval-shaped, or elongated, with the ovals pointing towards the origin of the fracture [Figure 23.4(b)].

In thin plate, less necking is observed and the entire fracture surface may be a shear face. Microscopic examination of the fracture surface shows elongated dimples rather than equiaxed dimples, indicating a greater proportion of 45° slip than in thicker metals.

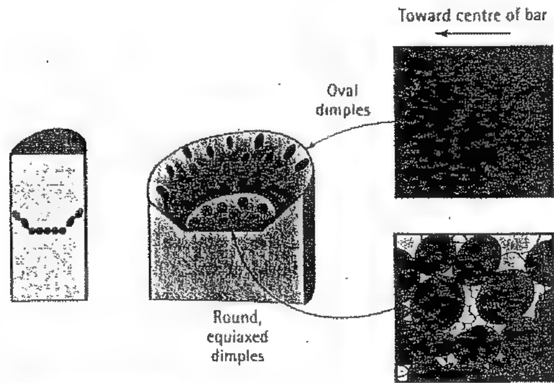


Figure 23.3
Dimples form during ductile fracture. Equiaxed dimples form in the centre, where microvoids grow. Elongated dimples, pointing towards the origin of failure, form on the shear lip.

EXAMPLE 23.1 **Failure Analysis of a Hoist Chain**

A chain used to hoist heavy loads fails. Examination of the failed link indicates considerable deformation and necking prior to failure. List some of the possible reasons for failure.

SOLUTION

This description suggests that the chain failed in a ductile manner by a simple tensile overload. Two factors could be responsible for this failure:

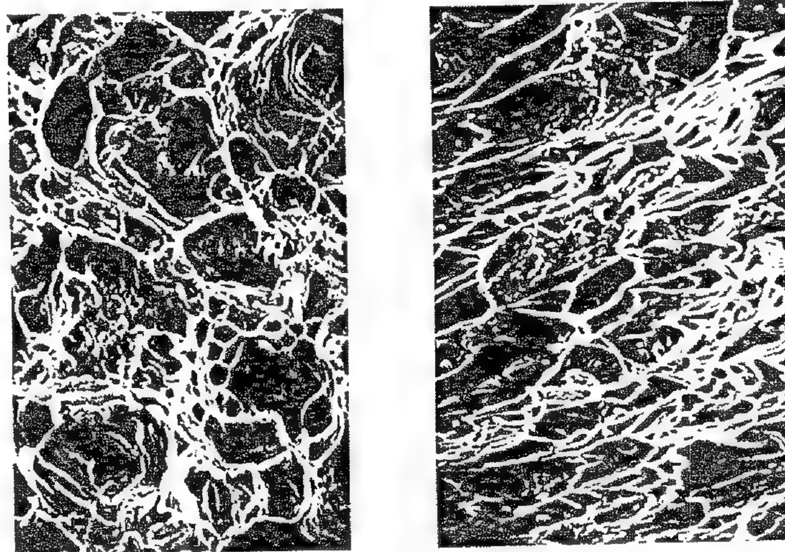


Figure 23.4
Scanning electron micrographs of an annealed low carbon steel exhibiting ductile fracture in a tensile test. (a) Equiaxed dimples at the flat centre of the cup and cone, and (b) elongated dimples at the shear lip (× 1 250).

1. The load exceeded the hoisting capacity of the chain. Thus, the stress due to the load exceeded the yield strength of the chain, permitting failure. Comparison of the load to the manufacturer's specifications will indicate that the chain was not intended for such a heavy load. This is the fault of the user!
2. The chain was of the wrong composition or was improperly heat-treated. Consequently, the yield strength was lower than intended by the manufacturer and could not support the load. This is the fault of the manufacturer!

Brittle Fracture Brittle fracture occurs in high-strength metals or metals with poor ductility and toughness. Furthermore, even metals that are normally ductile may fail in a brittle manner at low temperatures, in thick sections, at high strain rates (such as impact), or when flaws play an important role. Brittle fractures are frequently observed when impact rather than overload causes failure.

In brittle fracture, little or no plastic deformation is required. Initiation of the crack normally occurs at small flaws, which cause a concentration of stress. The crack may move at a rate approaching the velocity of sound in the metal. Normally, the crack propagates most easily along specific crystallographic planes, often the {100} planes, by cleavage. In some cases, however, the crack may take an intergranular (along the

grain boundaries) path, particularly when segregation or inclusions weaken the grain boundaries.

Brittle fracture can be identified by observing the features on the failed surface. Normally, the fracture surface is flat and perpendicular to the applied stress in a tensile test. If failure occurs by cleavage, each fractured grain is flat and differently oriented, giving a crystalline or 'rock candy' appearance to the fracture surface (Figure 23.5). Often the layman claims that the metal failed because it crystallised. Of course, we know that the metal was crystalline to begin with and the surface appearance is due to the cleavage faces.



Figure 23.5
Scanning electron micrograph of a brittle fracture surface on a quenched low carbon steel (× 5000) (*Courtesy of C.W. Ramsey.*)

Another common fracture feature is the chevron pattern (Figure 23.6), produced by separate crack fronts propagating at different levels in the material. A radiating pattern of surface markings, or ridges, fans away from the origin of the crack (Figure 23.7). The chevron pattern is visible with the naked eye or a magnifying glass and helps us identify both the brittle nature of the failure process as well as the origin of the failure.

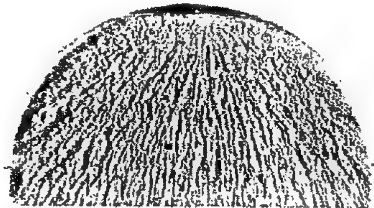


Figure 23.6
The chevron pattern in a 12 mm-diameter quenched Ni-Cr-Mo steel. The steel failed in a brittle manner by an impact blow.

EXAMPLE 23.2 **Failure Analysis of an Automobile Axle**

An engineer investigating the cause of an automobile accident finds that the right rear wheel has broken off at the axle. The axle is bent. The fracture surface reveals a chevron pattern pointing towards the surface of the axle. Suggest a possible cause for the fracture.

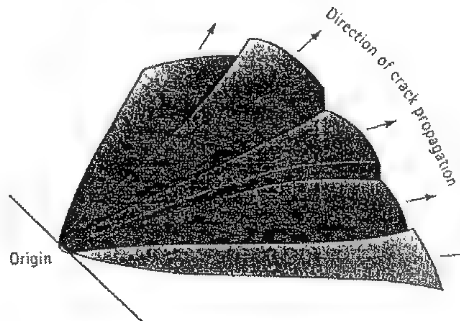


Figure 23.7
The chevron pattern forms as the crack propagates from the origin at different levels. The pattern points back to the origin.

SOLUTION

The evidence suggests that the axle did not break prior to the accident. The deformed axle means that the wheel was still attached when the load was applied. The chevron pattern indicates that the wheel was subjected to an intense impact blow, which was transmitted to the axle, causing failure. The preliminary evidence suggests that the driver lost control and crashed and the force of the crash caused the axle to break. Further examination of the fracture surface, microstructure, composition, and properties may verify that the axle was properly manufactured.

Fatigue Fracture A metal fails by fatigue when an alternating stress greater than the endurance limit is applied. Fracture occurs by a three-step process involving (1) nucleation of a crack, (2) slow, cyclic propagation of the crack, and (3) catastrophic failure of the metal. Normally, nucleation sites are at or near the surface, where the stress is at a maximum, and include surface defects such as scratches or pits, sharp corners due to poor design or manufacture, inclusions, grain boundaries, or dislocation concentrations.

Once nucleated, the crack grows towards lower stress regions. Because of the stress concentration at the tip, the crack propagates a little bit further during each cycle until the load-carrying capacity of the remaining metal is approached. The crack then grows spontaneously, usually in a brittle manner.

Fatigue failures are often easy to identify. The fracture surface – particularly near the origin – is typically smooth. The surface becomes rougher as the original crack increases in size and may be fibrous during final crack propagation.

Microscopic and macroscopic examination reveal a fracture surface including a beach mark pattern and striations (Figure 23.8). Beach marks are normally formed when the load is changed during service or when the loading is intermittent, perhaps permitting time for oxidation inside the crack. Striations, which are on a much finer scale, show the position of the crack tip after each cycle. Beach marks always suggest a fatigue failure, but – unfortunately – the absence of beach marks does not rule out fatigue failure.

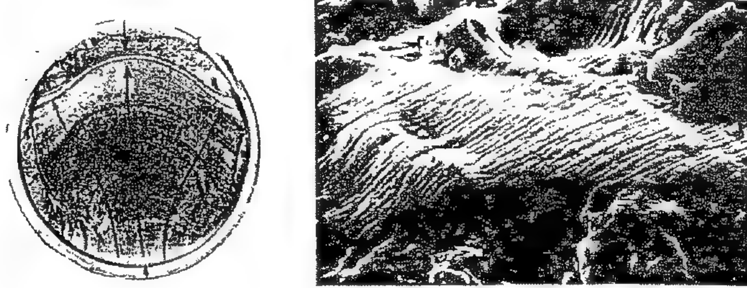


Figure 23.8
Fatigue fracture surface: (a) at low magnifications, the beach mark pattern indicates fatigue as the fracture mechanism. The arrows show the direction of growth of the crack front, whose origin is at the bottom of the photograph. (b) At very high magnifications, closely spaced striations formed during fatigue are observed (× 1 000). *(Image (a) is from C.A. Cottell, 'Fatigue Failures with Special Reference to Fracture Characteristics,'* Failure Analysis: The British Engine Technical Reports, *American Society for Metals, 1981, p. 318.)*

EXAMPLE 23.3 Failure Analysis of a Crankshaft

A crankshaft in a diesel engine fails. Examination of the crankshaft reveals no plastic deformation. The fracture surface is smooth. In addition, several other cracks appear at other locations in the crankshaft. What type of failure mechanism would you expect?

SOLUTION

Since the crankshaft is a rotating part, the surface experiences cyclical loading. We should immediately suspect fatigue. The absence of plastic deformation supports our suspicion. Furthermore, the presence of other cracks is consistent with fatigue; the other cracks didn't have time to grow to the size that produced catastrophic failure. Examination of the fracture surface will probably reveal beach marks or fatigue striations.

Creep and Stress Rupture At elevated temperatures, a metal undergoes thermally induced plastic deformation, even though the applied stress is below the nominal yield strength. Often fracture is accompanied by necking, void nucleation and coalescence, or grain boundary sliding (Figure 23.9). Creep failures are defined as excessive deformation or distortion of the metal part, even if fracture has not occurred. Stress-rupture failures are defined as the actual fracture of the metal part.

Normally, ductile stress-rupture fractures include necking and the presence of many cracks that did not have an opportunity to produce final fracture. Furthermore, grains near the fracture surface tend to be elongated. Ductile stress-rupture failures

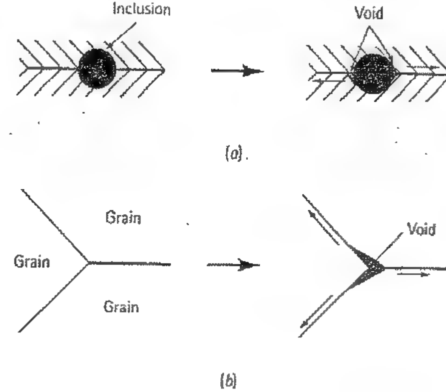


Figure 23.9
Grain boundary sliding during creep causes (a) the creation of voids at an inclusion trapped at the grain boundary and (b) the creation of a void at a triple point where three grains are in contact.

generally occur at high creep rates and relatively low exposure temperatures and have short rupture times.

Brittle stress-rupture fractures usually show little necking and occur more often at slow creep rates and high temperatures. Equiaxed grains are observed near the fracture surface. Brittle failure typically occurs by formation of voids at the intersection of three grain boundaries and precipitation of additional voids along grain boundaries by diffusion processes (Figure 23.10).

Stress-Corrosion Fractures Stress-corrosion fractures occur at stresses well below the yield strength of the metal due to attack accompanied by a corrosive medium. Deep, fine corrosion cracks are produced, even though the metal as a whole shows little uniform attack. The stresses can be either externally applied or stored residual stresses. Stress-corrosion failures are often identified by microstructural examination of the nearby metal. Ordinarily, extensive branching of the cracks along grain boundaries is observed (Figure 23.11). The location at which cracks initiated may be identified by the presence of a corrosion product.

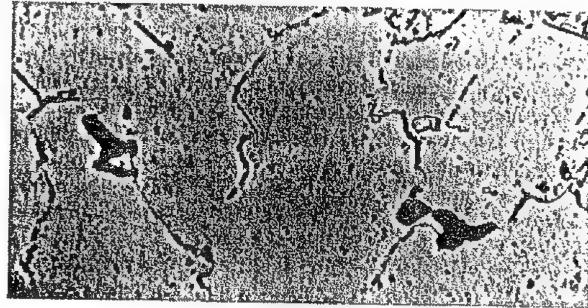


Figure 23.10
Creep cavities formed at grain boundaries in an austenitic stainless steel (× 500). *(From* Metals Handbook, *Vol. 7, 8th Ed., American Society for Metals, 1972.)*

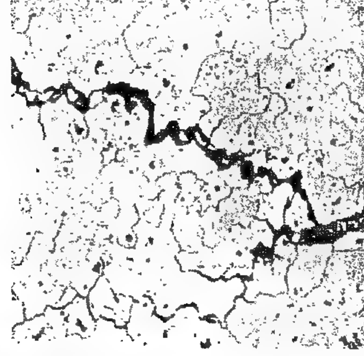


Figure 23.11
Photomicrograph of a metal near a stress-corrosion fracture, showing the many intergranular cracks formed as a result of the corrosion process (× 200). (*From* Metals Handbook, *Vol. 7, 8th Ed., American Society for Metals, 1972.*)

EXAMPLE 23.4 Failure Analysis of a Pipe

A titanium pipe used to transport a corrosive material at 400°C is found to fail after several months. How would you determine the cause for the failure?

SOLUTION

Since a period of time at a high temperature was required before failure occurred, we might first suspect a creep or stress-corrosion mechanism for failure. Microscopic examination of the material near the fracture surface would be advisable.

If many tiny, branched cracks leading away from the surface are noted, stress-corrosion is a strong possibility. However, if the grains near the fracture surface are elongated, with many voids between the grains, creep is a more likely culprit.

EXAMPLE 23.5 Design of a Bridge Component

Figure 23.12 shows a diagram of a pin-and-hanger-strap assembly used on a bridge. The connection is designed in such a manner that as the ambient temperature changes, the resulting expansion or contraction of the bridge occurs by rotation of the pin. In one such case, the pin cracked, as indicated, and eventually failed. A cross-section of the pin, including grooves and cracks introduced into the pin, is also shown. Determine a probable cause of the fracture and suggest methods to protect against future failures.

SOLUTION

Inspection of the overall assembly shows that the bridge accommodates expansion or contraction when the two halves of the girder move sideways, opening or closing the gap at their junction. The pin-and-strap assembly holds the two halves of the girder

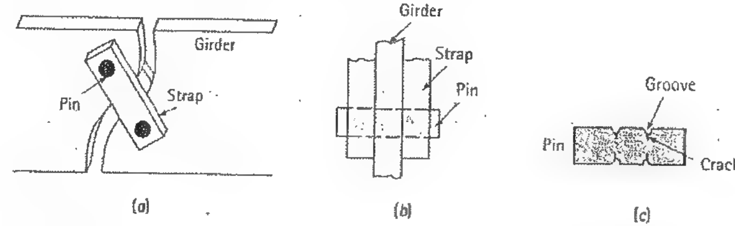


Figure 23.12
Sketches of a strap-pin-girder connection for a highway bridge: (*a*) overall picture of the assembly, (*b*) section through the connection, and (*c*) cross-section of pin showing grooves and cracks just prior to fracture.

together. Consequently, the girder and strap rotate around the pin as the bridge heats or cools. To avoid a torsional stress acting on the pins, the assembly should be lubricated to ensure that the girder and strap rotate freely on the pin. Our inspection of the bridge reveals that the connection is exposed to the environment. In particular, water on the surface of the bridge can trickle through open expansion plates and collect at the girder-strap-pin interface.

On the basis of our chemical and microscopic examinations, we find that the pin is produced from a relatively low-carbon steel and contains a mixture of ferrite and pearlite. Slip lines – a series of parallel lines caused by movement of dislocations – are observed in the ferrite near the cracked surface. A corrosion product is observed in branches of the crack that did not completely propagate.

Visual examination reveals that grooves formed in the pin at the junction between the girder, strap, and pin; the cracks that led to final failure initiated at the base of these grooves.

Based on these observations, we may decide that the pin was unable to rotate freely, causing a cyclical torsional stress to be placed on the pin. The pin was unable to rotate freely due to corrosion. As moisture collected at the joint, galvanic corrosion (perhaps a consequence of a concentration cell) occurred, removing metallic atoms from the pin and creating the groove. In addition, corrosion within the crevice produced by-products that 'froze' the pin and prevented it from rotating. Subsequent movement of the bridge introduced stresses at the pin, creating stress cells and cracking due to stress-corrosion or corrosion-fatigue. Growth of the crack continued to reduce the effective cross-section of the pin, increasing the stress and eventually leading to failure. The overall process was accelerated by the use of salts to keep ice from forming on the bridge during the winter; the salts produce an electrolyte that encourages galvanic corrosion.

Several changes in the the design of the bridge connection might be considered. The pin and other portions of the assembly could be produced from more corrosion-resistant or higher-strength materials – for example, stainless steel. However, the cost of building bridges from such materials would be prohibitive. The assembly could be designed to permit easier maintenance and lubrication, perhaps reducing the rate of corrosion by excluding moisture and minimising stresses by preventing the pin from freezing in the strap or girder. The assembly might be redesigned to include rubber gaskets or other devices to help exclude the environment.

In addition, nondestructive techniques might be used to assist in detecting corrosion and cracking early in the process so that the pins could be replaced before they fail. Use of ultrasonic testing, described in a later section, might be one process by which these problems could be detected.

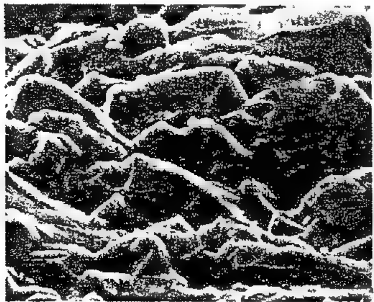
23.3 Fracture in Nonmetallic Materials

In ceramic materials, the ionic or covalent bonds permit little or no slip. Consequently, failure is a result of brittle fracture. Most crystalline ceramics fail by cleavage along widely spaced, closely packed planes. The fracture surface typically is smooth, and frequently no characteristic surface features point to the origin of the fracture [Figure 23.13(a)].

Glasses also fracture in a brittle manner. Frequently, a conchoidal fracture surface is observed. This surface contains a very smooth mirror zone near the origin of the fracture, with tear lines comprising the remainder of the surface [Figure 23.13(b)]. The tear lines point back to the mirror zone and the origin of the crack, much like the chevron pattern in metals.

Polymers can fail by either a ductile or a brittle mechanism. Below the glass transition temperature, thermoplastic polymers fail in a brittle manner – much like a ceramic glass. Likewise, the hard thermosetting polymers fail by a brittle mechanism. Thermoplastics, however, fail in a ductile manner above the glass transition temperature, giving evidence of extensive deformation and even necking prior to failure. The ductile behaviour is a result of sliding of the polymer chains, which is not possible in glassy or thermosetting polymers.

Fracture in fibre-reinforced composite materials is more complex. Typically, these composites contain strong, brittle fibres surrounded by a soft, ductile matrix, as in



(a)



(b)

Figure 23.13
Scanning electron micrographs of fracture surfaces in ceramics: (a) the fracture surface Al_2O_3, showing the cleavage faces (× 1 250); and (b) the fracture surface of glass, showing the mirror zone (top) and tear lines characteristic of conchoidal fracture (× 300).

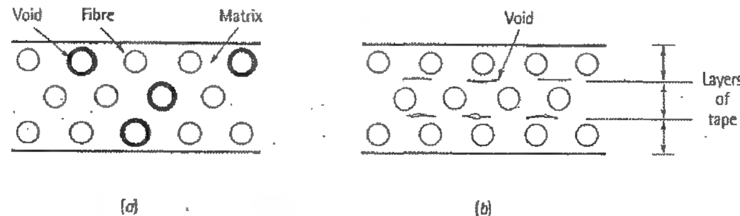


Figure 23.14
Fibre-reinforced composites can fail by several mechanisms: (a) Due to weak bonding between the matrix and fibres, fibres can pull out of the matrix, creating voids. (b) If the individual layers of the matrix are poorly bonded, the matrix may delaminate, creating voids.

boron-reinforced aluminium. When a tensile stress is applied along the fibres, the soft aluminium deforms in a ductile manner, with void formation and coalescence eventually producing a dimpled fracture surface. As the aluminium deforms, the load is no longer transmitted effectively to the fibres; the fibres break in a brittle manner until there are too few of them left intact to support the final load.

Fracture becomes easier if bonding between the fibres is poor. Voids can form between the fibres and the matrix, causing pull-out. Voids can also form between layers of the matrix if composite tapes or sheets are not properly bonded, causing delamination (Figure 23.14).

EXAMPLE 23.6

Describe the difference in fracture mechanism between a boron-reinforced aluminium composite and a glass fibre-reinforced composite.

SOLUTION

In the boron-aluminium composite, the aluminium matrix is soft and ductile; thus we expect the matrix to fail in a ductile manner.

Boron fibres, in contrast, fail in a brittle manner. Both glass fibres and epoxy are brittle; thus the composite as a whole should display little evidence of ductile fracture.

23.4 Source and Prevention of Failures in Metals

We can prevent metal failures by several approaches: design of components, selection of appropriate materials and processing techniques, and consideration of the service conditions.

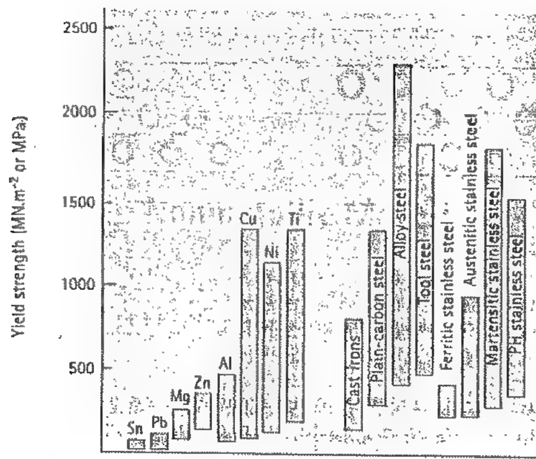


Figure 23.15
Comparison of the range of properties available for many important metals and alloys. A wide range of properties is possible for each alloy system, depending on composition and treatment.

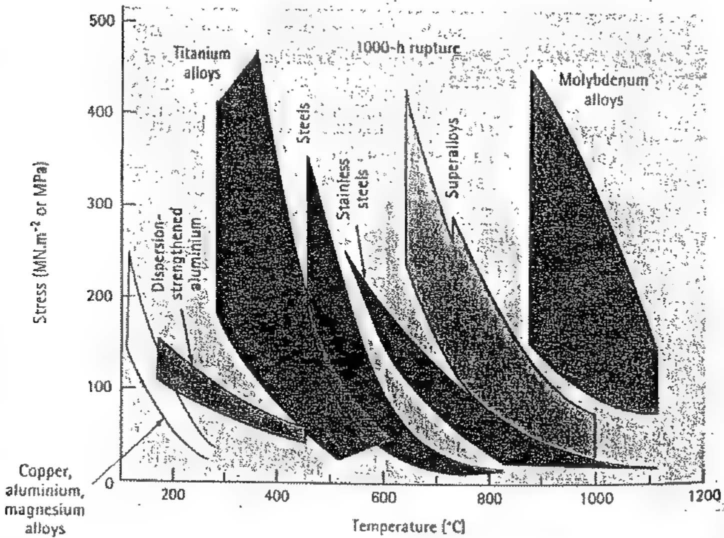


Figure 23.16
Stress-rupture plots for a 1000-h lifetime, showing the range of suitable temperatures for several alloys.

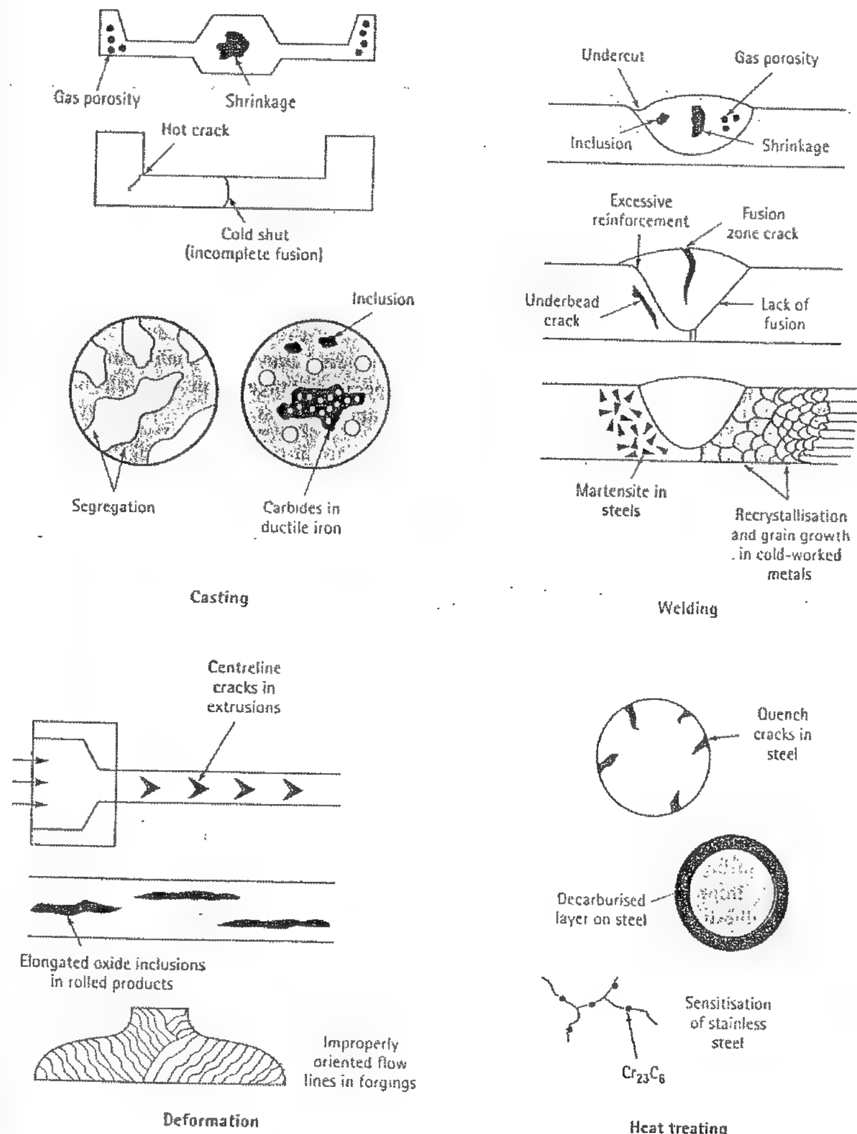


Figure 23.17
Typical defects introduced into a metal during processing.

Design Components must be designed to (a) permit the material to withstand the maximum stress that is expected to be applied during service, (b) avoid stress raisers that cause the metal to fail at lower than expected loads, and (c) ensure that deterioration of the material during service does not cause failure at lower than expected loads.

Creep, fatigue, and stress-corrosion failures occur at stresses well below the yield strength. The design of the component must be based on the appropriate creep, fatigue, and stress-corrosion data, not yield strength.

Materials Selection A tremendous variety of materials are available to the engineer for any application, many of which are capable of withstanding high applied stresses (Figure 23.15). Selection of a material is based both on the ability of the material to serve and on the cost of the material and its processing.

The engineer must consider the condition of the material. For example, age hardened, cold-worked, or quenched and tempered alloys lose their strength at high temperatures. Figure 23.16 shows the temperature ranges over which a number of groups of alloys can operate as a function of applied stress.

Materials Processing All finished components are at one time passed through some type of processing – casting, forming, machining, joining, or heat treatment – to produce the appropriate shape, size, and properties. However, a variety of flaws can be introduced. The engineer must design to compensate for the flaws or must detect their presence and either reject the material or correct the flaw. Detection of flaws will be discussed in the next section. Figure 23.17 illustrates some of the typical flaws that might be introduced in metals.

Service Conditions The performance of a material is influenced by service conditions, including the type of loading, the environment, and the temperature to which an assembly is exposed.

Another source of failure is abuse of the material in service. Such abuse includes overloading a material – for example, using a chain to lift a tank whose weight exceeds the capacity of the chain. An ordinary carpenter's hammer should not be used as a crowbar by striking the hammer with another metallic instrument. Flakes of metal may spall off the face of the hammer (which is heat-treated to a high hardness), causing injury.

Improper maintenance, such as inadequate lubrication of moving parts, can lead to adhesive wear, overheating and oxidation. If overheated, the microstructure changes and decreases the strength or ductility of the metal.

EXAMPLE 23.7 Failure Analysis of a Weld

An alloy steel, which is welded using an electrode that produces a high-hydrogen atmosphere, is found to fail in the heat-affected zone near the weld. What factors may have contributed to the failure?

SOLUTION

If we assume that the joint is designed so that the maximum stresses can be withstood, failure probably occurred as a result of flaws introduced during welding.

Since the steel failed in the heat-affected zone rather than the fusion zone, possible problems include the following:

1. Severe grain growth may have weakened the metal near the fusion zone.
2. Since an alloy steel has good hardenability, martensite may have formed during cooling. A large grain size also increases the likelihood of martensite formation.
3. Hydrogen dissolved in the fusion zone may have diffused to the heat-affected zone and caused hydrogen embrittlement, or underbead cracking.
4. Because of temperature differences in the steel during welding, residual stresses may build up in the weld. Tensile residual stresses reduce the local load-bearing ability of the weld.
5. Elongated inclusions in the steel could act as stress raisers and initiate cracks.

Additional information obtained concerning the initial state of the steel, the welding parameters, and the microstructure would permit us to pin down the cause for failure.

EXAMPLE 23.8 Failure Analysis of a Steel Rope

A steel rope, composed of many tiny strands of steel, passes over a 50 mm-diameter pulley. After several months, the steel rope fails, dropping its heavy load. Suggest a possible reason for failure.

SOLUTION

The long period of time required before failure occurred suggests that fatigue might be the culprit. Each time the steel rope passes over the pulley, the outer strands of the steel experience a high stress. This stress may exceed the endurance limit. After passing over the pulley enough times, the strands begin to fail by fatigue. This failure increases the stress on the remaining strands, accelerating their failure, until the rope is overloaded and breaks. A larger-diameter pulley will reduce the stress on the fibres to below the endurance limit, so that the rope will not fail.

EXAMPLE 23.9 Failure Analysis of a Gear

After a helicopter crash, the teeth on a gear in the transmission are found to have worn away. The gear, which is a carburised alloy steel, is intended to have a surface hardness of HRC 60. However, the hardness measured on a portion of one tooth that is still intact reveals a hardness of HRC 30. Suggest possible causes for the failure.

SOLUTION

We know that the rate of wear increases when the hardness decreases. Thus, we confidently blame the failure on the soft gear. However, we still need to determine

why the gear was soft. One explanation would be that the gear was not carburised or heat-treated. Microscopic examination would reveal this fact. Suppose that examination shows the presence of a proper case depth and an overtempered martensitic structure. This condition would suggest that the gear – originally properly manufactured – overheated during use, softened, and then began to wear. In this case, failure may have been caused by loss of oil from the gear box, permitting the gear to overheat.

23.5 Nondestructive Testing Methods

Care in design, materials selection, materials processing, and service conditions helps prevent failure of materials. But how do we determine whether our engineering process has been successful? Often a simple visual examination will reveal defects, such as an undercut in a weld or a hot tear in a casting. Destructive tests can also be used to determine the properties of the finished product. For example, chain manufacturers routinely pull samples of their product to failure to determine the maximum rating for the product.

Obviously, however, we cannot destructively test all of the product! Instead, a number of techniques are used to determine the quality of a product and to detect the presence, location, and size of any flaws without causing any damage to the material. These *nondestructive tests* can be coupled with the concepts of fracture toughness described in Chapter 6 to predict whether flaws will cause fracture for a given applied stress. If flaws are sufficiently small, they may not propagate under the expected loads and, consequently, the part may continue in service. By periodically monitoring flaw size and charting flaw growth, we can determine when a part must be scrapped or repaired. This approach is often used for aerospace components.

In this section, a number of such tests will be discussed, including hardness testing, proof testing, radiography, ultrasonic inspection, eddy current inspection, magnetic particle inspection, liquid penetrant inspection, thermography, and acoustic-emission inspection.

Hardness Test In some situations, a hardness test can be used to ensure proper heat treatment. We may determine whether an aluminium alloy has been properly aged, or a steel adequately tempered, or a grey cast iron fully annealed. However, the hardness test does not tell us the microstructure, or whether a crack is present at the surface, or whether shrinkage cavity lies within a casting.

Proof Test In many instances, a proof test can be designed. We load a part to its rated capacity and see if the part remains intact. If the part is never abused or used to support loads higher than the proof test, we can be confident that the part will perform properly.

Radiography In radiographic testing, the transmission and absorption characteristics of a material are utilised to produce a visual image of flaws in a material. There are several requirements for using a radiographic technique:

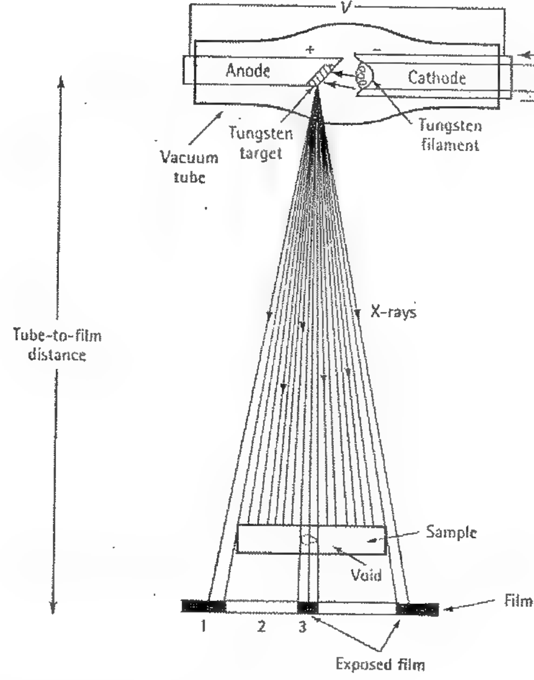


Figure 23.18
The elements in an X-ray radiographic nondestructive testing set-up.

1. A source of penetrating radiation is required. X-rays emitted from a tungsten target are most common, but occasionally gamma rays or neutrons are required.
2. A detection system is needed. Normally, special film is used to detect the amount of radiation transmitted through the material. Other detectors include fluorescent screens, Geiger counters, and Xerographs.
3. The flaw – or discontinuity – in the material must have a different absorption characteristic than the material itself.

In X-ray radiography (Figure 23.18), an X-ray tube provides the source of the radiation. Electrons are emitted from a tungsten filament cathode and accelerated at a high voltage onto an anode material, also tungsten. The beam excites electrons in the inner shells of the tungsten target and a continuous spectrum of X-rays are emitted when the electrons fall back to their equilibrium states. The emitted X-rays are directed to the material to be inspected. A small fraction of the X-rays are transmitted through the material to expose the film.

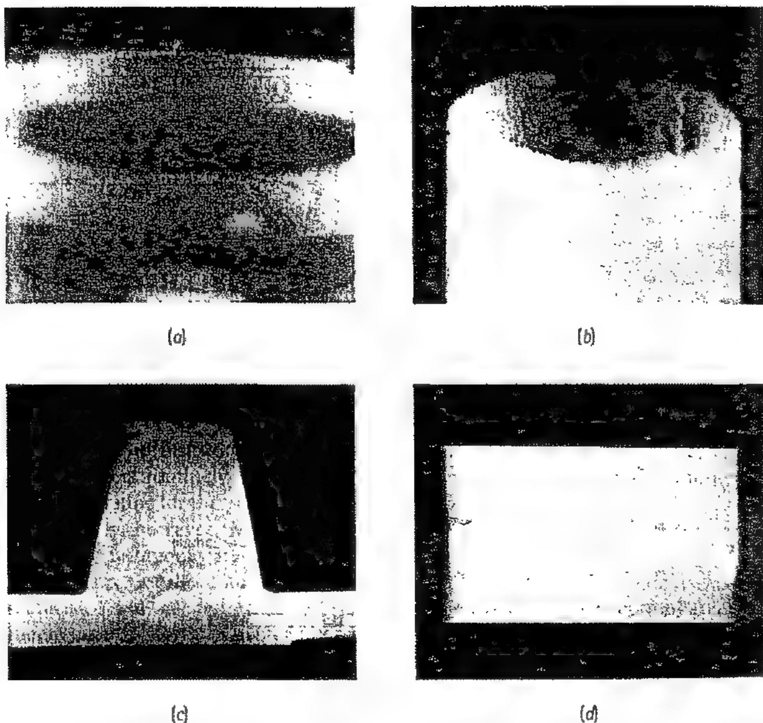


Figure 23.19
Radiographs of (a) crack and hydrogen porosity in a magnesium casting, (b) graphitic corrosion of a cast iron pipe, (c) solidification shrinkage in an aluminium casting, and (d) incomplete penetration of a steel weld.

The intensity I of the transmitted X-ray beam depends on the absorption coefficient and the thickness of the material:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) = I_0 \exp(-\mu_m \rho x) \quad (23.1)$$

where I_0 is the intensity of the incoming beam, μ is the linear absorption coefficient (m^{-1}), μ_m is the mass absorption coefficient ($m^2.Mg^{-1}$), ρ is the density ($Mg.m^{-3}$), and x is the thickness of the material (m). The mass absorption coefficients for selected materials are included in Table 23.1. If a large shrinkage cavity is present inside a casting, the absorption of the X-rays by the cavity is lower than in the solid metal and, consequently, the intensity of the transmitted beam is greater. The film is exposed to more radiation and, after developing, is much darker (Figure 23.19).

Table 23.1 Absorption coefficients of selected elements for tungsten X-rays and for neutrons.

Element	Density ($Mg.m^{-3}$)	μ_m (X-rays) λ = 0.0098 nm ($m^2.Mg^{-1}$)	μ_m (neutrons) λ = 0.108 nm ($m^2.Mg^{-1}$)
H		28	11
Be	1.85	13.1	0.03
B	2.3	13.8	2400
C	2.2	14.2	0.015
N	0.00116	14.3	4.8
O	0.00133	14.4	0.002
Mg	1.74	15.2	0.1
Al	2.7	15.6	0.3
Si	2.33	15.9	0.1
Ti	4.54	21.7	0.1
Fe	7.87	26.5	1.5
Ni	8.9	31	2.8
Cu	8.96	32.5	2.1
Zn	7.133	35	0.55
Mo	10.2	79	0.9
Sn	7.3	117	0.2
W	19.3	288	3.6
Pb	11.34	350	0.03

After W. McGonnagle, Nondestructive Testing, *McGraw-Hill, 1961.*

EXAMPLE 23.10

In Figure 23.18, let's assume that the material being inspected is a copper plate 25 mm thick and that a discontinuity 6 mm thick is present at point 3. The discontinuity contains air. Estimate the intensity I at locations 1, 2, and 3 if the copper plate is placed on the film 760 mm from the source. The average wavelength of the tungsten X-rays is 0.0098 nm.

SOLUTION

Point 1: The beam must pass through air only. If we assume that air is 80% N_2 and 20% O_2, then using the rule of mixtures:

$$\begin{aligned}\mu_{m,air} &= f_{O_2}\mu_{m,O_2} + f_{N_2}\mu_{m,N_2} \\ &= (0.2)(14.4) + (0.8)(14.3) \\ &= 14.3\ m^2.Mg^{-1}\end{aligned}$$

$$\rho_{air} = f_{O_2}\rho_{O_2} + f_{N_2}\rho_{N_2}$$
$$= (0.2)(1.33 \times 10^{-3}) + (0.8)(1.16 \times 10^{-3})$$
$$= 1.19 \times 10^{-3}\ \text{Mg.m}^{-3}$$

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu_m \rho x)$$
$$= \exp(-14.3)(1.19 \times 10^{-3})(760)(10^{-3}\ \text{mm}/\text{m}) = 0.987$$

Virtually no absorption occurs in air.

Point 2: Since virtually no absorption occurs in air, let's neglect absorption of the beam before it reaches the copper. Thus $x = 25$ mm. From Table 23.1, $\mu_{m,\ Cu} = 32.5$ $m^2.Mg^{-1}$

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu_m \rho x) = \exp(32.5)(8.96)(25)(10^{-3}\text{mm}/\text{m}) = 0.00061$$

Practically none of the beam is transmitted.

Point 3: Since the 6 mm cavity absorbs no X-rays compared with the copper, we can ignore it and consider the thickness to be 25 – 6 = 19 mm.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu_m \rho x) = \exp(-32.5)(8.96)(19 \times 10^{-3}) = 0.00395$$

The X-ray beam intensity is about one order of magnitude greater when it passes through the discontinuity. Thus, the film will be darker beneath the discontinuity.

The geometry and physical properties of the discontinuity also affect how easily it can be detected (Figure 23.20):

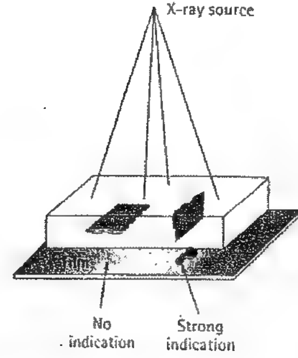
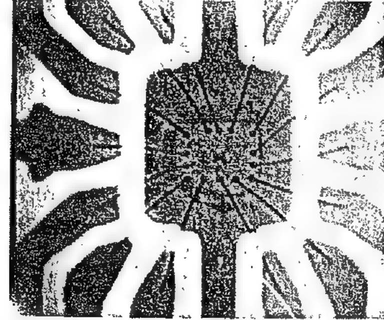


Figure 23.20
The importance of orientation on the detection of discontinuities in a material by radiography.

1. Shrinkage voids or gas porosity in castings can be detected if their size falls within the sensitivity of the radiographic technique. The voids or pores are normally round, so the direction of the X-rays compared with the orientation of the casting is not critical. The voids or pores are filled with either a gas or a vacuum, which have very different absorption coefficients than the metal.
2. Nonmetallic inclusions in rolled products may be flattened during deformation processing. If the X-rays are perpendicular to the inclusion, the thin inclusions may not cause a noticeable change in intensity. Either the geometry between the X-ray source and the flaw must be changed or some other nondestructive testing technique may be required.
3. Detection of cracks caused by casting, welding, incipient fatigue, or stress-corrosion is dependent on the crack geometry. If the crack is perpendicular to the incident radiation, it may not be detected, but the crack may be easily observed if it is parallel to the radiation.


(a)


(b)

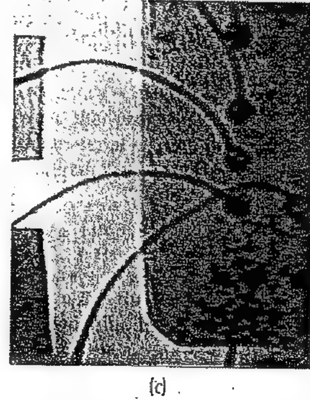

(c)

Figure 23.21
X-ray radiographs of an integrated circuit at three magnifications obtained by electronic reception of the transmitted beam. The radiograph shows the 14 copper lead pads, gold wire and weld balls, and an aluminium weld pad. [(a) × 5, (b) × 20, (c) × 50.] (*From* Nondestructive Testing Handbook, *Vol. 3:* 'Radiography and Radiation Testing,' *2nd Ed., American Society or Nondestructive Testing, 1985.*)

Improvements in radiographic techniques have made possible better resolutions an even three-dimensional representations of flaws. Semiconductor materials such as *p-n* diodes receive the transmitted X-ray beam and convert the beam to a current pulse. The current pulses are then electronically and computer enhanced to provide improved sensitivity and sharpness of the radiograph. Inspection of very small parts, including integrated circuits (Figure 23.21), can be accomplished. By using computerised axial tomography (the CAT scan), either the X-ray source and detector or the sample is rotated during radiography. Several exposures at different locations can be made. Again, the transmitted beam is received by electronic means and analysed by computer to provide information in three dimensions. Two-dimensional radiographs can then be generated by the computer for any plane within the sample. This technique is also used frequently for medical purposes.

Gamma ray radiography employs an intense radiation of a single wavelength produced by nuclear disintegration of radioactive materials. The intensity of the radiation depends on the type and size of the radioactive source. Cobalt 60 produces gamma rays having an average energy of about 2.13×10^{-13} J (or a wavelength of about 0.0009 nm). The gamma rays are much more energetic than the X-rays obtained from tungsten (about 2.0×10^{-14} J or 0.0098 nm). Consequently, Co^{60} is used for thick, absorptive materials. The mass absorption coefficient of most elements for Co gamma rays is about 5.5 $m^2.Mg^{-1}$. Caesium 137, which produces gamma rays of 1.06×10^{-13} J, and indium 192, which produces gamma rays of 0.5×10^{-13} J to 1.0×10^{-13} J, are used when less energetic radiation is needed.

The intensity of the gamma ray source decreases with time:

$$I = I_0 \exp(-\lambda t) \qquad (23.2)$$

where λ is the decay constant for the material and t is the time. The half-life is the time required for I to decrease to $0.5I_0$. The half-life of cobalt 60 is about 5.27 years and that for iridium 192 is 74 days. Usually, the source is no longer suitable after about two half-lives have elapsed.

EXAMPLE 23.11

Determine the decay constant for cobalt 60, which has a half-life of 5.27 years.

SOLUTION

In equation 23.2, $I = 0.5I_0$ when $t = 5.27$ years:

$$0.5I_0 = I_0 \exp(-5.27\lambda)$$
$$0.5 = \exp(-5.27\lambda)$$
$$\ln(0.5) = -5.27\lambda$$
$$\lambda = \frac{-0.693}{-5.27} = 0.131 \text{ years}^{-1} = 4.15\times10^{-9}\text{s}^{-1}$$

Table 23.2 Ultrasonic velocities for selected materials.

Material	Bulk Velocity ($m.s^{-1} \times 10^3$)	Modulus of Elasticity ($GN.m^{-2}$)	Density ($Mg.m^{-3}$)
Al	6.25	70	2.7
Cu	4.62	127	8.96
Pb	1.96	14	11.34
Mg	5.77	45.5	1.74
Ni	6.02	209	8.9
60% Ni-40%Cu	5.33	175	8.9
Ag	3.63	72	10.49
Stainless steel	5.74	210	7.91
Sn	3.38	53.8	7.3
W	5.18	414	19.25
Air	0.33		0.0013
Glass	5.64	70	2.32
Lucite	2.67	3	1.18
Polyethylene (h.d.)	1.96	1.2	0.9
Quartz	5.74	67	2.65
Water	1.50		1.00

From W. McGonnagle, *Nondestructive Testing*, McGraw-Hill, 1961.

Neutron radiography is occasionally used because the neutrons are absorbed by nuclear rather than electronic interactions. Materials that have similar absorption coefficients for X-rays or gamma rays may be easily distinguished by neutron radiography (Table 23.1) However, the source for the neutrons is a nuclear reactor, which is not widely available.

Ultrasonic Testing A material may both transmit and reflect elastic waves. An ultrasonic transducer composed of quartz, barium titanate, or lithium sulphate uses the piezoelectric effect to introduce a series of elastic pulses into the material at a high frequency – usually greater than 100 000 Hz. The pulses create a compressive strain wave that propagates through the material. The elastic wave is transmitted through the material at a rate that depends on the modulus of elasticity and the density of the material. For a thin rod,

$$v = \sqrt{\frac{Eg}{\rho}} \qquad (23.3)$$

where E is the modulus of elasticity, g is the acceleration due to gravity (9.81 $m.s^{-2}$), and ρ is the density of the material. More complicated expressions are required for pulses propagating in bulkier material. Examples of the bulk ultrasonic velocity v for several materials are given in Table 23.2.

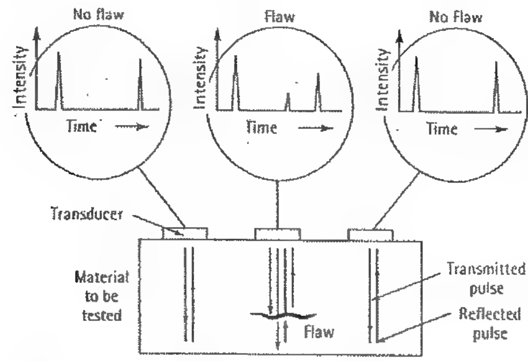


Figure 23.22
The pulse-echo ultrasonic test. The time required for a pulse to travel through the metal, reflect off a discontinuity on the opposite side, and return to the transducer is measured with an oscilloscope.

Three common techniques are used to inspect a material ultrasonically. First, in the pulse-echo or reflection method, an ultrasonic pulse is generated and transmitted through the material (Figure 23.22). When the elastic wave strikes an interface, a portion is reflected and returns to the transducer. Both the initial and the reflected pulse can be displayed on an oscilloscope.

From the oscilloscope display, we measure the time required for the pulse to travel from the transducer, to the reflecting interface, and back to the transducer. If we know the velocity at which the pulse travels in the material, we can determine how far the elastic wave travelled and can calculate the distance below the surface at which the reflecting interface is located. If there are no flaws in the material, the beam reflects from the opposite side of the material and our measured distance corresponds to twice the wall thickness.

If a discontinuity is present and properly oriented beneath the transducer, at least a portion of the pulse reflects from the discontinuity and registers at the transducer in a shorter period of time. Now our calculations show that a discontinuity lies within the material and even tell us the depth of the discontinuity below the surface. By moving the transducer we can estimate the size of the discontinuity. Automatic scanning techniques can move the transducer over the surface and display the results of the entire scan, showing the exact location of flaws. If we also combine holography with ultrasonics, we can obtain a three-dimensional picture of the discontinuities.

EXAMPLE 23.12

In a pulse-echo ultrasonic inspection of an aluminium rod, the oscilloscope shows three peaks. The first, at time zero, is the initial transmitted pulse; the second, at time 1.63×10^{-5} s, is the reflection from an internal discontinuity; and the third peak, at 2.44×10^{-5} s, is the reflection from the opposite surface of the material. Calculate the thickness of the material and the depth below the surface at which the flaw exists.

SOLUTION

From Table 23.2, we expect the ultrasonic velocity in aluminium to be 6.25×10^3 m.s^{-1}. Thus, the total distance that the pulse travelled in each case is:

Discontinuity: $\text{Distance} = (6.25 \times 10^3)(1.63 \times 10^{-5})$
$= 0.1019 \text{ m} = 101.9 \text{ mm}$

Back surface: $\text{Distance} = (6.25 \times 10^3)(2.44 \times 10^{-5})$
$= 0.1525 \text{ m} = 152.5 \text{ mm}$

Since the total distance includes the return path, the actual depth of the discontinuity is 101.9 / 2 = 50.95 mm and the actual thickness of the rod is 152.5 / 2 = 76.25 mm.

Second, in the through-transmission method, an ultrasonic pulse is generated at one transducer and detected at the opposite surface by a second transducer (Figure 23.23). The initial and transmitted pulses are displayed on an oscilloscope. The loss of energy from the initial to the transmitted pulse depends on whether or not a discontinuity is present in the material.

Third, in the resonance method, we utilise the wavelike nature of the ultrasonic wave. A continuum of pulses is generated and travels as an elastic wave through the material (Figure 23.24). By selecting a wavelength or frequency so that the thickness of the material is a whole number of half-wavelengths, a stationary elastic wave is produced and reinforced in the material. A discontinuity in the material prevents resonance from occurring. However, this technique is used more frequently to determine the thickness of the material.

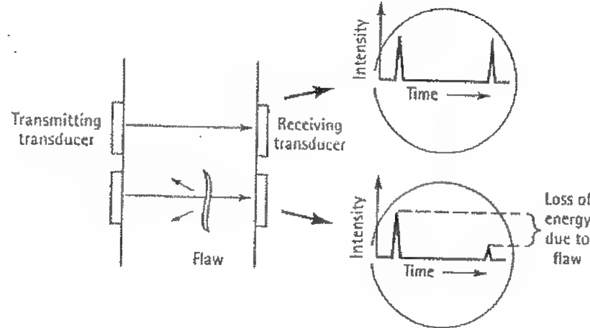


Figure 23.23
The through-transmission ultrasonic test. The presence of a discontinuity reflects a portion of the transmitted beam, thus reducing the intensity of the pulse at the receiving transducer.

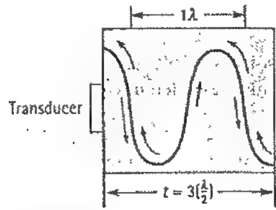


Figure 23.24
In the resonance method of ultrasonic testing, a stationary elastic wave is produced by changing the wavelength or frequency of the ultrasonic pulse until a whole number of half-wavelengths matches the thickness of the material.

EXAMPLE 23.13

The thickness of copper is to be determined by the resonance method. A frequency ν of 1 213 000 Hz is required to produce 12 half-wavelengths at resonance. Determine the thickness of the copper.

SOLUTION

From Table 23.2, the ultrasonic velocity in copper is 4.62×10^3 m.s^{-1}:

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{4.62\times10^3}{1213000} = 0.00381 \text{ m} = 3.81 \text{ mm}$$

$$\frac{\lambda}{2} = 1.905 \text{ mm}$$

$$\frac{\lambda}{2}(12) = (1.905)(12) = 22.86 \text{ mm} = \text{thickness of the copper}$$

Magnetic Particle Inspection Discontinuities near the surface of ferromagnetic materials are detected by magnetic particle testing. A magnetic field is induced in the material to be tested (Figure 23.25), producing lines of flux. If a discontinuity is present in the material, the reduction in the magnetic permeability of the material due to the discontinuity alters the flux density of the magnetic field. Leakage of the lines of flux into the surrounding atmosphere creates local north and south poles that attract magnetic powder particles. The particles may be added dry or in a fluid such as water or light oil for better movement; they also may be dyed or coated with a fluorescent material to aid in their detection.

Several requirements must be satisfied in order to detect discontinuities by magnetic particle inspection:

1. The discontinuity must be perpendicular to the lines of flux. Thus, different methods of introducing the magnetic field detect differently oriented discontinuities.
2. The discontinuity must be near the surface or the flux lines will merely crowd together rather than leak from the material. Magnetic particle testing is well suited for locating quench cracks, fatigue cracks, or cracks induced by grinding, all of which occur at the surface.
3. The discontinuity must have a lower magnetic permeability than the metal.
4. Only ferromagnetic materials can be tested.

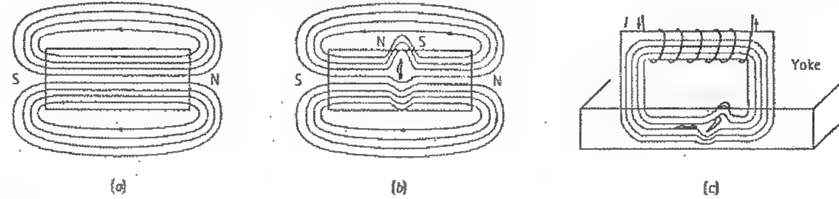


Figure 23.25
(a) Normal lines of magnetic flux in a defect-free material. (b) A flaw in a ferromagnetic material that causes a disruption of the normal lines of magnetic flux. Magnetic particles are attracted to the flux leakage and indicate the location of the flaw. (c) Effect of flaw orientation on disruption of the lines of flux.

EXAMPLE 23.14

Two cylindrical bars of a steel are joined by friction welding. The ends of the bars are rotated against one another, heating the surfaces, and are then forced together under high pressure to produce a bond. Describe a magnetic particle test that will determine if the bars are properly joined.

SOLUTION

The potential weld defect is perpendicular to the cylindrical bars. Thus, we want to produce longitudinal magnetisation to detect any flaw. The yoke technique [Figure 23.25(c)] produces the proper orientation of the magnetic flux lines with the weld.

Eddy Current Testing In eddy current testing, we rely on the interaction between the material and an electromagnetic field. An alternating current flowing in a conductive coil produces an electromagnetic field. If a conductive material is placed near or within the coil (Figure 23.26), the field of the coil will induce eddy currents and additional electromagnetic fields in the sample that, in turn, interact with the original field of the coil. By measuring the effect of the sample on the coil, we can detect changes in electrical conductivity or magnetic permeability of the sample caused by differences in composition, microstructure, and properties. Because discontinuities in the sample will alter the electromagnetic fields, potentially harmful defects can be detected. Even changes in the size of the sample or the thickness of the plating on a sample might be detected by the test.

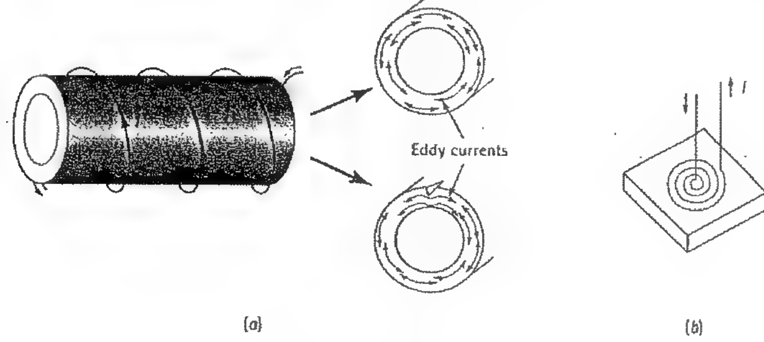


Figure 23.26
(a) The through-coil method and (b) the probe method for eddy current inspection.

Eddy current testing, like magnetic particle inspection, is best suited for detecting flaws near the surface of a sample. Particularly at high frequencies, the eddy currents do not penetrate deeply below the surface.

The eddy current test is particularly rapid compared with most other non-destructive testing techniques. Therefore, large numbers of parts can be tested quickly and economically. Often the eddy current test is set up as a 'go or no go' test that is standardised on good parts. If the interaction between the coil and the part is the same when other parts are tested, the parts may be assumed to be good.

Liquid Penetrant Inspection Discontinuities such as cracks that penetrate to the surface can be detected by liquid penetrant inspection, or the dye penetrant technique. A liquid dye is drawn by capillary action into a thin crack that might otherwise be invisible. A four-step process is involved (Figure 23.27). The surface is first thoroughly cleaned. A liquid dye is sprayed onto the surface and permitted to stand for a period of time, during which the dye is drawn into any surface discontinuities. Excess dye is then cleaned from the metal surface. Finally, a developing solution is sprayed onto the surface. The developer reacts with any dye that remains, drawing the dye from the cracks. The dye can then be observed, either because it changes the colour of the developer or because it fluoresces under an ultraviolet lamp.

Thermography Often imperfections in a material alter the rate of heat flow in the vicinity, leading to high-temperature gradients or hot spots. In thermography, a temperature-sensitive coating is applied to the surface of a material, then the material is uniformly heated and cooled. The temperature is higher in the vicinity of an imperfection than at other locations; therefore, the colour of the coating at this location is different and easily detected.

A variety of coatings can be used. Heat-sensitive paints, heat-sensitive papers, organic compounds or phosphors that produce visible light when excited by infrared radiation, and crystalline organic materials known as liquid crystals are commonly used.

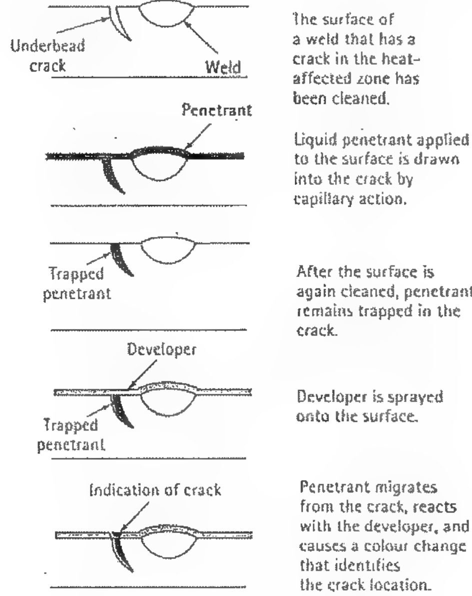


Figure 23.27
The elements of the dye penetrant test, used to detect cracks that penetrate to the surface.

One important use of thermography is in detecting lack of bonding between or delamination of the individual monolayers or tapes that make up many fibre-reinforced composite material structures, particularly in the aerospace industry.

Acoustic-Emission Inspection Accompanying many microscopic phenomena, such as crack growth or phase transformations, is the release of strain energy in the form of high-frequency elastic stress waves, much like those produced during an earthquake. In the acoustic-emission test, a stress below the nominal yield strength of the material is applied. Due to stress concentrations at the tip of a pre-existing crack, the crack may enlarge, releasing the strain energy surrounding the crack tip. The elastic stress wave associated with the movement of the crack can be detected by a piezoelectric sensor, amplified, and analysed. Cracks as small as 10 nm long can be detected by this technique. By using several sensors simultaneously, the location of the crack can also be determined.

Acoustic emission testing can be used for all materials. The technique is used to detect microcracks in aluminium aircraft components even before the micro-cracks are large enough to imperil the safety of the aircraft. Cracks in polymers and ceramics can be detected. The test will detect breakage of fibres in fibre-reinforced composite materials as well as debonding between the fibres and the matrix.

SUMMARY

- Flaws are present in materials, and failures do occur. To learn from our mistakes, we analyse a fracture to determine the origin and cause of the failure. Details of the fracture surface and the microstructure near the fracture may reveal its origin and cause. Certain key observations for failures of metals include:
    - Ductile overload, which occurs when an applied stress exceeds the yield strength, is normally accompanied by overall deformation of the part, necking, a cup-and-cone fracture, shear lips, and dimpled fractured surfaces.
    - Impact failures often include a chevron pattern pointing to the fracture origin, and flat cleavage planes observed on the fracture surface.
    - Fatigue failures include beach marks, striations, smooth fracture surfaces, and the absence of overall plastic deformation. Beach marks point to the fracture origin.
    - Creep and stress-rupture failures often include deformation of a part, along with the formation of voids within the material.
    - Stress-corrosion cracks typically are highly branched and contain the by-products of the corrosion process.
- A number of nondestructive methods, including hardness testing and proof testing, are used to help ensure quality parts. Particularly valuable, however, are nondestructive tests that enable us to determine the presence, location, and size of potentially dangerous flaws in material:
    - Radiography relies on differences in the absorption of X-rays or gamma rays between flawed material, on the one hand, and sound material, on the other hand. If the absorption coefficients are different and if the dimension of the flaw parallel to the beam is large, radiography reveals the presence of the flaw.
    - In ultrasonic inspection, the flaw reflects or attenuates a high-frequency elastic wave, permitting the size and location of a flaw to be determined.
    - In magnetic particle inspection, properly oriented flaws at or near the surface of a part disrupt the magnetic field, whereas in eddy current inspection, flaws at or near the surface interact with an electromagnetic field. For magnetic particle inspection, the part must be composed of a ferromagnetic material; in eddy current testing, the material must be an electrical conductor.
    - Dye penetrant inspection can locate imperfections only at the surface of a part; thermography relies on temperature gradients introduced into the material due to differences in thermal properties; acoustic emission detects the growth of existing flaws by means of sensitive microphones.

GLOSSARY

Acoustic emission testing
Detection of elastic stress waves produced when a small applied stress causes enlargement of a flaw in a material.

Beach marks
Marks on the surface of a fatigue fracture representing the position of the crack front at various times during failure.

Chevron pattern
Markings caused by the merging of crack fronts in brittle fracture. The markings form arrows that point back towards the origin of the brittle fracture.

Cleavage
Brittle fracture along particular crystallographic planes in the grains of the material.

Conchoidal fracture
A characteristic fracture surface in glass, with a mirror zone near the origin of the fracture and tear lines pointing towards the origin.

Eddy current testing
A nondestructive testing technique to detect flaws or evaluate structure and properties by determining the interaction between the material and an electric field.

Intergranular fracture
Fracture of a material along the grain boundaries.

Liquid penetrant inspection
A nondestructive testing technique in which a liquid, drawn into a surface imperfection by capillary action, is exposed by a dye or ultraviolet light.

Magnetic particle inspection
A nondestructive testing technique that relies on the interruption of lines of magnetic flux by imperfections near the surface of a ferromagnetic material.

Mass absorption coefficient
A measure of a material's ability to absorb X-rays or other radiation.

Microvoids
Tiny voids at the fracture surface formed by separation of the material at grain boundaries or other interfaces during ductile failure.

Proof test
Loading a material to its designed capacity to determine if it is capable of proper service.

Radiography
A nondestructive testing technique that relies on a difference in the absorption of radiation by the material, on the one hand, and flaws in the material, on the other hand.

Shear lip
The surface formed by ductile fracture that is at a 45° angle to the direction of the applied stress.

Stress-corrosion fracture
Fracture caused by a combination of corrosion and a stress below the yield strength.

Striations
Microscopic traces of the location of a fatigue crack.

Thermography
Detection of discontinuities in a material by the change in colour of a coating caused by temperature differences induced in a material.

Transgranular fracture
Fracture of a material through the grains rather than along the grain boundaries.

PROBLEMS

23.1 Investigation of an automobile accident revealed that an axle for a rear wheel was broken. Expert witnesses disagree on whether the axle failed by fatigue, thereby causing the accident, or whether the axle failed in impact as a consequence of the accident. What features on the axle and the fracture surface would you look for in an attempt to settle this dispute?

23.2 A turbine blade in a jet engine is found to be the cause of an aeroplane crash. Expert witnesses disagree on whether the turbine blade failed because a large bird was ingested into the engine, because the engine overheated and creep failure occurred, or because of stress-corrosion cracking due to the presence of sulphides in the engine. What features of the turbine blade, fracture surface, and microstructure would you look for in an attempt to settle this dispute?

23.3 A wire rope made up of many strands of small-diameter wire passes over a pulley before being used to lift heavy loads. After several months of use, the wire rope fails while lifting a load. Expert witnesses disagree on whether the strands in the rope failed due to fatigue (when a rope passes over a pulley whose diameter is too small, the stresses are unusually high) or because the load being lifted exceeded the limit of the rope. What features would you look for in order to determine the cause of failure?

23.4 A cast iron lever is used to tighten ropes that hold a heavy load on a truck. After several years of use, the lever breaks during a routine tightening operation. What type of cast iron would you recommend for such an application? What types of fracture mechanisms would be possible for such a case? What features of the fractured lever would you look for to determine the cause of the fracture?

23.5 A complex-shaped clamp made of copper alloy is made by a cold-forming process. The clamp is used to fasten a heavy electrical transformer to a pole outdoors. Shortly after installation, cracks are found at a location where the clamp had been bent into a U-shape during forming. What are possible fracture mechanisms for this device? What features in the material or on the fracture surface would you look for to determine the cause of the crack?

23.6 Two thick steel plates are joined by an arc welding process as part of an assembly for a missile-carrying transport vehicle. After the vehicle is placed in service, the assembly fails. Inspection of the failure indicates that the crack propagated through the heat-affected area of the weld, right next to the actual fusion zone. Suggest possible causes of the failure, including the role of the welding process and the microstructure that the welding process may have produced in the heat-affected zone. What recommendations might you have to avoid such failures in the future?

23.7 The titanium tubes in a heat exchanger operating at 500°C are found to crack and leak after several months of use. Suggest possible causes for the failure and describe the features of the heat exchanger and its microstructure that you would look for in order to confirm the actual cause.

23.8 Determine the mass absorption coefficient and the linear absorption coefficient for tungsten X-rays in a copper alloy containing 5 wt% Sn and 15 wt% Pb.

23.9 We would like to determine whether there is a large amount of segregation in an Al-15 wt% Si alloy. To ensure the best chance for determining this radiographically, determine whether we should use X-ray radiography or neutron radiography by calculating the mass absorption coefficients of the alloy and comparing them with the coefficients of pure aluminium and silicon.

23.10 A hydrogen gas bubble 1 mm in diameter is present in a 20 mm-thick magnesium casting. Compare the intensity of an X-ray beam transmitted through the section containing the bubble with that of a beam transmitted through the section containing no bubble. If the difference in intensity must be larger than 5% in order for the bubble to detected, will X-ray radiography be successful? Would the bubble be detected if the casting is made of zinc rather than magnesium?

23.11 The gas tungsten arc-welding process is used to join 6 mm-thick titanium alloy sheet (Ti-7 wt% Al-4 wt% Mo). A 0.76 mm-diameter tungsten inclusion is melted from the electrode and is lodged in the fusion zone. Compare the intensity of an X-ray beam transmitted through the fusion zone containing the inclusion with that of a beam transmitted through the unaffected titanium alloy.

23.12 On the basis of data in Table 23.1, determine the relationship between mass absorption coefficient and atomic number Z for X-rays with $\lambda = 0.0098$ nm. Is a similar relationship obtained for the absorption of neutrons?

23.13 We wish to determine whether there is a crack perpendicular to the surface of a 25 mm-thick aluminium plate. We are able to see the crack if there is at least a 2% difference in the intensities of a transmitted X-ray beam. What is the length of the smallest crack that we can detect?

23.14 A 4 mm-thick composite material is obtained when magnesium is reinforced with 60 vol% carbon fibres, each fibre having a diameter of 0.08 mm. Determine the ratio of intensities of an X-ray beam transmitted through a portion of the composite containing a cracked fibre to that transmitted through a portion of the composite containing no cracked fibres. Would you expect a broken fibre to be easily detected by X-ray radiography?

23.15 The intensity of a radiation source and the absorption capability of a material are often related by the *half value layer* (HVL) – the thickness of the material that will reduce the intensity of a radiation beam by half. Calculate the HVL for magnesium and copper for

(a) tungsten X-rays,

(b) cobalt 60 gamma rays, and

(c) neutrons.

23.16 Strontium has a half-life of 28 years. Calculate

(a) the decay constant for Sr^{90} and

(b) the percentage of the intensity of the strontium source after 500 years.

23.17 Polonium has a half-life of 138 days. Determine the number of years before the intensity of polonium is reduced to 10% of its original value.

23.18 Calculate the thin-rod ultrasonic velocity in magnesium, silver and tin and compare with the values given in Table 23.3.

23.19 An ultrasonic pulse introduced into the wall of a 100 mm-thick nickel pressure vessel returns to the transducer in 2.4×10^{-5} s. Is this time lapse caused by the opposite wall of the vessel or by a discontinuity within the wall? If caused by a discontinuity, how far beneath the surface of the wall is the discontinuity located?

23.30 An ultrasonic pulse is introduced into an 80 mm-thick material, and a pulse is received by the transducer after 8×10^{-5} s. Calculate the ultrasonic velocity in the material. If this velocity were the result of a test using a thin rod, determine the specific modulus of the material.

23.21 Figure 23.28 shows the results on an oscilloscope screen of an ultrasonic inspection of a composite material produced by centrifugally casting aluminium on the inside of a stainless steel cylinder. The transducer in this inspection is located on the outside of the cylinder, in contact with the steel. Determine the thickness of both the stainless steel cylinder and the cast aluminium.

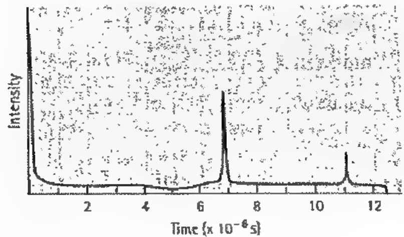


Figure 23.28
Oscilloscope trace for a pulse-echo ultrasonic test (for Problem 23.21).

23.22 A laminar composite is produced by gluing a 6 mm-thick sheet of glass onto a 50 mm-thick plate of polyethylene. Determine the length of time required for an ultrasonic pulse to be received from

(a) the interface between the glass and the polymer, and

(b) from the back surface of the polymer. The transducer is located on the glass side of the composite.

23.23 Sketch the signal you expect to receive when an ultrasonic pulse passes through a sandwich structure composed of 4 mm-thick aluminium surrounded by two layers of 2.5 mm-thick nickel.

23.24 We would like to monitor the thickness of nominally 0.01 mm-thick aluminium foil using a resonance ultrasonic test. What frequency must we select if we want to produce 5 half-wavelengths in the foil?

23.25 A resonance ultrasonic test is to be used to determine the thickness of a polyethylene coating on copper. A frequency of 31×10^6 Hz is required to produce 3 half-wavelengths in the coating. Calculate the thickness of the coating.

23.26 What nondestructive testing method(s) might be helpful in detecting the amount of ferrite produced in an austenitic stainless steel as a result of a welding process?

23.27 What nondestructive testing method(s) might be helpful in detecting delamination between the plies of a fibre-reinforced composite material?

23.28 What nondestructive testing method(s) might be helpful in detecting a crack that is parallel to the surface of a steel plate?

23.29 What nondestructive testing method(s) might be helpful in detecting a crack that is perpendicular to and intersects the surface of an aluminium casting?

Design Problems

23.30 Select a nondestructive method to continuously monitor the thickness of lead foil during a cold-rolling process. The lead foil is intended to be 0.0025 mm thick.

23.31 Select a nondestructive ultrasonic inspection method that will allow us to separate white cast iron, grey cast iron, and ductile cast iron from one another. You may wish to review the section on cast irons in Chapter 12.

23.32 Select the shielding around a Co^{60} gamma ray source to ensure that no more than 0.001% of the radiation escapes into the surrounding environment.

23.33 The boom of a crane is subjected to large stresses when it lifts heavy loads. As a result, cracks sometimes initiate and, if not detected, cause the boom to fail, with catastrophic results. Select an inspection method to detect and locate cracks before they become large enough to cause fracture.

Answers to selected problems

Chapter 1

1 Protective covering and sacrificial corrosion; need good bonding: zinc that boils off must be collected.

3 No; brittle ceramic.

5 Lightweight polymer matrix composites and stiff reinforcing fibres.

7 Hardness, impact properties; forging and heat treatment.

9 Hardness and wear resistance plus good electrical conductivity; metal matrix composite, including ceramic particles might work; No, Al_2O_3 is an insulator.

11 Density, conductivity, hardness, magnetic behaviour, etc.

13 Good heat transfer, ductility, and processing from the aluminium; high temperature strength, hardness, and wear resistance from SiC.

Chapter 2

1 1.12×10^{25} atoms.

3 1.078×10^{28} atoms.

5 (a) 5.933×10^{23} atoms.

(b) 0.9856 mol.

7 3.

9 142×10^{23} carriers.

11 1.036×10^{-19}.

13 0.086.

15 Similar electronegativities.

21 Al_2O_3, with strong ionic bonding, has lower coefficient.

23 Weak secondary bonds between chains.

Chapter 3

1 (a) 1.426×10^{-10} m.

(b) 1.4447×10^{-10} m.

3 (a) 0.5336 nm. (b) 0.2310 nm.

5 FCC ($x = 4.025$).

7 BCT.

9 (a) 8 atoms/cell. (b) 0.387.

11 0.6% contraction.

13 (a) 3.185×10^{21} cells.

(b) 6.37×10^{21} iron atoms.

15 *A*:$[00\bar{1}]$. *B*:$[1\bar{2}0]$. *C*:$[\bar{1}11]$. *D*:$[2\bar{1}\bar{1}]$.

17 *A*:$(1\bar{1}1)$. *B*:(030). *C*:$(10\bar{2})$.

19 *A*:$[1\bar{1}0]$ or $[1\bar{1}00]$.
B:$[11\bar{1}]$ or $[11\bar{2}\bar{3}]$.
C:$[011]$ or $[\bar{1}2\bar{1}3]$.

21 *A*:$(1\bar{1}01)$. *B*:(0003). *C*:$(1\bar{1}00)$.

27 $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$, $[101]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[011]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$.

29 Tetragonal–4; orthorhombic–2; cubic–12.

31 (a) (111). (c) $(0\bar{1}2)$.

33 [100]: 0.35089 nm, 2.85 nm^{-1}, 0.866.
[110]: 0.496 nm, 2.015 nm^{-1}, 0.612.
[111]: 0.3039 nm, 3.291 nm^{-1}, 1.

35 (100): $1.617 \times 10^{-13}/m^2$, 0.7854.
(110): 1.144×10^{-13} m^2, 0.555.
(111): $1.867 \times 10^{-13}/m^2$, 0.907.

37 4 563 000.

39 (a) 0.02797 nm. (b) 0.0629 nm.

41 (a) 6. (c) 8. (e) 4. (g) 6.

43 Fluorite.

(a) 0.52885 nm. (b) 12.13 $Mg.m^{-3}$.

(c) 0.624.

45 Caesium chloride.

(a) 0.41916 nm. (b) 4.8 $Mg.m^{-3}$.

(c) 0.693.

47 (111): 0.202 (Mg).
(222): 0.806 (O).

49 8 SiO_2, 8 Si ions, 16 O ions.

51 0.40497 nm.

53 (a) BCC. (c) 0.23 nm.

Chapter 4

1 (a) $[0\bar{1}1]$, $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$, $[10\bar{1}]$.

3 $(0\bar{1}1)$, $(01\bar{1})$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $(10\bar{1})$, $(\bar{1}01)$.

5 Expected:
$b = 0.2863$ nm, $d = 0.2338$ nm.
$(110)[1\bar{1}1]$:
$b = 0.7014$ nm, $d = 0.2863$ nm.
Ratio = 0.44.

7 0.13 g.

9 Below, where atoms are less closely spaced.

11 $\tau[110] = 0$; $\tau[011] = 14.29$ $MN.m^{-2}$;
$\tau[101] = 14.29$ $MN.m^{-2}$.

13 5.1×10^{25} vacancies/m^3.

15 (a) 0.002375.

(b) 1.61×10^{26} vacancies/m^3.

17 (a) 1.157×10^{26} vacancies/m^3.

(b) 0.532 $Mg.m^{-3}$.

19 0.345.

21 8.265 $Mg.m^{-3}$.

23 (a) 0.0081.

(b) one H atom per 123 unit cells.

25 (a) 0.0534 defects/unit cell.

(b) 2.52×10^{26} defects/m^3.

27 (a) $K = 0.131$ $MN.m^{-3/2}$, $\sigma_0 = 418$ $MN.m^{-2}$.

(b) 712 $MN.m^{-2}$.

29 2048 grains/mm^2.

31 6.29.

35 28.4 nm.

Chapter 5

1 1.08×10^9 jumps/s.

3 (a) 2.48558×10^5 $J.mol^{-1}$.

(b) 5.7616×10^{-6} $m^2.s^{-1}$.

5 (a) –2.495 at% Sb/m.

(b) -1.246×10^{27} Sb/m^3.m.

7 (a) -1.969×10^{19} H atoms/m^3.m.

(b) 3.3×10^{11} H atoms m^2.s.

9 0.001245 g/hour.

11 –198°C.

13 $D_0 = 3.47 \times 10^{-20}$ $m^2.s^{-1}$
versus $D_{Al} = 2.48 \times 10^{-17}$ $m^2.s^{-1}$.

15 $D_H = 1.07 \times 10^{-8}$ $m^2.s^{-1}$
versus $D_N = 3.9 \times 10^{-13}$ $m^2.s^{-1}$.

17 0.1 mm: 0.87% C.
0.5 mm: 0.43% C.
1.0 mm: 0.18% C.

19 907°C.

21 0.53% C.

23 2.9 min.

25 12.8 min.

Answers

27 667°C.

29 213486 $J.mol^{-1}$; yes.

48 11 mm.

50 12.5 kN.

Chapter 6

1 (a) Deforms. (b) Does not neck.

3 4891 N.

5 92105 N.

7 49.89 mm.

9 15.265 m.

11 (a) 274 $MN.m^{-2}$. (b) 417 $MN.m^{-2}$.
(c) 172 $GN.m^{-2}$. (d) 18.55%.
(e) 15.8%. (f) 397.9 $MN.m^{-2}$.
(g) 473 $MN.m^{-2}$. (h) 0.17 $MN.m^{-2}$.

13 $l = 305.08$ mm. $d = 9.9992$ mm.

15 (a) 618.06 $MN.m^{-2}$.
(b) 183 $GN.m^{-2}$.

17 41 mm; will not fracture.

19 HB = 29.8.

22 No transition temperature.

24 Not notch-sensitive; poor toughness.

26 No; stress required to propagate the crack is 20 times greater than the tensile strength.

28 0.99 $MN.m^{-3/2}$.

30 67.15 N.

32 $d = 41.1$ mm.

34 22 $MN.m^{-2}$;
max = +22 $MN.m^{-2}$,
min = −22 $MN.m^{-2}$,
mean = 0 $MN.m^{-2}$;
reduce fatigue strength due to heating.

36 (a) 2.5 mm. (b) 0.0039 mm.

38 $C = 2.047 \times 10^{-3}$, $n = 3.01$.

42 11.97 years.

44 $n = 6.86$. $m = -6.9$.

46 3 500 hours.

Chapter 7

1 $n = 0.12$; BCC.

3 $n = 0.18$.

5 Total = 0.0109 mm,
% increase = 32 630%.

7 3.65 mm.

9 165 $MN.m^{-2}$ tensile,
135 $MN.m^{-2}$ yield, 5.5% elongation.

11 First step:
36% CW giving 165 $MN.m^{-2}$ tensile,
135 $MN.m^{-2}$ yield, 6% elongation.
Second step:
64% CW giving 188 $MN.m^{-2}$ tensile,
170 $MN.m^{-2}$ yield, 3% elongation.
Third step:
84% CW giving 200 $MN.m^{-2}$ tensile,
185 $MN.m^{-2}$ yield, 2% elongation.

13 20 to 25 mm.

15 47% CW: 175 $MN.m^{-2}$ tensile,
150 $MN.m^{-2}$ yield, 4% elongation.

17 (a) 6185 N. (b) Will not break.

19 (a) 550°C, 750°C, 950°C. (b) 700°C.
(c) 900°C. (d) 2285°C.

21 Increase grain growth temperature and keep grain size small.

23 Slope = 0.4.

25 CW 75% from 50 to 25 mm, anneal.
CW 75% from 25 to 12.5 mm, anneal.
CW 71.3% from 12.5 to 6.7 mm, anneal.
CW 44.3% from 6.7 to 5 mm or
hot work 98.2% from 50 to 6.7 mm, then
CW 44.3% from 6.7 to 5 mm.

Chapter 8

1 (a) 0.665 nm. (b) 109 atoms.

3 1.136×10^6 atoms.

5 (a) 0.0333. (b) 0.333. (c) All.

7 1265°C.

9 31.15 s.

11 $B = 7.6$ $s.mm^{-2}$, $n = 1.58$.

13 (a) 0.0416 mm. (b) 90 s.

15 $K = 0.032$ s, $m = 0.34$.

17 0.033 mm.

19 (a) 900°C. (b) 420°C. (c) 480°C.
(d) 312°C/min. (e) 9.7 min.
(f) 8.1 min. (g) 60°C. (h) Zinc.
(i) 8.38 $s.mm^{-2}$.

21 $D = 139.4$ mm,
$H = 209.1$ mm,
$V = 3.19 \times 10^6$ mm^3.

23 V/A (riser) = 18.75,
V/A (middle) = 28.28,
V/A (end) = 22.22; not effective.

25 $D_{Cu} = 37.08$ mm. $D_{Fe} = 32.40$ mm.

27 (a) 1970 mm^3. (b) 4.1%.

29 230.4 mm.

31 0.46 mm^3/g Al.

Chapter 9

3 (a) Yes. (c) No. (e) No. (g) No.

5 *Cd* should give smallest decrease in conductivity; none should give unlimited solid solubility.

7 (a) 2330°C, 2150°C, 180°C,
(c) 2570°C, 2380°C, 190°C.

9 (a) 100% L containing 30% MgO.
(b) 70.8% L containing 38% MgO,
29.2% S containing 62% MgO.
(c) 8.3% L containing 38% MgO, 91.7% S containing 62% MgO.
(d) 100% S containing 85% MgO.

11 44.1 at% Cu – 55.9 at% Al.

13 (a) L:15 mol% MgO or 8.69 wt% MgO.
S: 38 mol% MgO or 24.85 wt% MgO.
(b) 78.26 mol% L or 80.1 wt% L;
21.74 mol% S or 19.9 wt% MgO.
(c) 78.1 vol% L, 21.9 vol% S.

15 750 g Ni, Ni/Cu = 1.62.

17 332 g MgO.

19 64.1 wt% FeO.

21 (a) 49 wt% W in L, 70 wt% W in α.
(b) Not possible.

23 88.2 kg W; 500 kg W.

25 Ni dissolves. When liquid reaches 10% Ni, the bath begins to freeze.

27 (a) 2900°C, 2690°C, 210°C.
(b) 60% L containing 49% W,
40% α containing 70% W.

29 (a) 55% W. (b) 18% W.

31 (a) 2000°C. (b) 1450°C. (c) 550°C.
(d) 40% FeO. (e) 92% FeO.
(f) 65.5% L containing 75% FeO,
34.5% S containing 46% FeO.
(g) 30.3% L containing 88% FeO,
69.7% S containing 55% FeO.

33 (a) 3100°C. (b) 2720°C. (c) 380°C.
(d) 90% W. (e) 40% W.
(f) 44.4% L containing 70% W,
55.6% α containing 88% W.
(g) 9.1% L containing 50% W,
90.9% α containing 83% W.

35 (a) 2900°C. (b) 2710°C. (c) 190°C.
(d) 2990°C. (e) 90°C. (f) 300 s.
(g) 340 s. (h) 60% W.

Chapter 10

1 (a) θ. (b) $\alpha, \beta, \gamma, \eta$.
(c) 1 100°C: peritectic.
900°C: monotectic.
680°C: eutectic.
600°C: peritectoid.
300°C: eutectoid.

3 (a) $CuAl_2$.
(b) 548°C, eutectic, $L \rightarrow \alpha + \theta$,
33.2% Cu in L, 5.65% Cu in α,
52.5% Cu in θ.

5 $SnCu_3$.

7 3 solid phases.

9 (a) 2.5% Mg.
(b) 600°C, 470°C, 400°C, 130°C.
(c) 74% α containing 7% Mg,
26% L containing 26% Mg.
(d) 100% α containing 12% Mg.
(e) 67% α containing 1% Mg,
33% β containing 34% Mg.

11 (a) Hypereutectic.
(b) 98% Sn.
(c) 22.8% β containing 97.5% Sn,
77.2% L containing 61.9% Sn.
(d) 35% α containing 19% Sn,
65% β containing 97.5% Sn.
(e) 22.8% primary β containing 97.5% Sn,
77.2% eutectic containing 61.9% Sn.
(f) 30% α containing 2% Sn,
70% β containing 100% Sn.

13 (a) Hypoeutectic.
(b) 1% Si.
(c) 78.5% α containing 1.65% Si,
21.5% L containing 12.6% Si.
(d) 97.6% α containing 1.65% Si,
2.4% β containing 99.83% Si.
(e) 78.5 primary α containing 1.65% Si,
21.5% eutectic containing 12.6% Si.
(f) 96% α containing 0% Si,
4% β containing 100% Si.

15 Hypoeutectic.

17 52% Sn.

19 (a) 4% Li. (c) 3% Cu.

21 Hypereutectic.
(b) 64% α, 36% β.

23 0.54.

25 (a) 1150°C. (b) 150°C. (c) 1000°C.
(d) 577°C. (e) 423°C. (f) 10.5 min.
(g) 11.5 min. (h) 45% Si.

29 (a) Yes, T_m = 2040°C > 1900°C.
(b) No, forms 5% L.

31 (a) 390°C, γ, $\gamma + \alpha$.
(b) 330°C, β, $\alpha + \beta$.
(c) 290°C, β, $\alpha + \beta + \gamma$.

Chapter 11

1 $c = 6.47 \times 10^{-6}$, $n = 2.89$.

3 252049 $J.mol^{-1}$.

5 For Al-4% Mg: solution treat between 210 and 451°C, quench, age below 210°C. For Al-12% Mg: solution treat between 390 and 451°C, quench, age below 390°C.

7 (a) Solution treat between 290 and 400°C, quench, age below 290°C.
(c) Not good candidate.
(e) Not good candidate.

9 (a) 795°C.
(b) Primary ferrite.
(c) 56.1% ferrite containing 0.0218% C and 43.9% austenite containing 0.77% C.
(d) 95.1% ferrite containing 0.0218% C and 4.9% cementite containing 6.67% C.
(e) 56.1% primary ferrite containing 0.0218% C and 43.9% pearlite containing 0.77% C.

11 0.53% C, hypoeutectoid.

13 0.156% C, hypoeutectoid.

15 0.281% C.

17 760°C, 0.212% C.

19 (a) 900°C: 12% CaO in tetragonal,
3% CaO in monoclinic,
14% CaO in cubic;
18% monoclinic and 82% cubic.
(c) 250°C; 47% Zn in β', 36% Zn in α,
59% Zn in γ; 52.2% α, 47.8% γ.

21 (a) 615°C. (b) 0.167×10^{-3} mm.

23 Bainite with HRC 47.

25 Martensite with HRC 66.

27 37.2% martensite with 0.77% C and HRC 65.
(c) 84.8% martensite with 0.35% C and HRC 58.

29 (a) 750°C. (b) 0.455% C.

31 3.06% expansion.

33 Austenitise at 750°C, quench, temper above 330°C.

Chapter 12

1 (a) 97.2% ferrite, 2.2% cementite,
82.9% primary ferrite, 17.1% pearlite.
(c) 85.8% ferrite, 14.2% cementite,
3.1% primary cementite, 96.9% pearlite.

3 For 1035: A_1 = 727°C; A_3 = 790°C;
anneal = 820°C; normalise = 845°C;
process anneal = 557–647°C;
not usually spheroidised.

5 (a) Ferrite and pearlite.
(c) Martensite.
(e) Ferrite and bainite.
(g) Tempered martensite.

7 Austenitise at 820°C,
hold at 600°C for 10 s, cool.
(c) Austenitise at 780°C,
hold at 600°C for 10 s, cool.
(e) Austenitise at 900°C,
hold at 320°C for 5 000 s, cool.

9 (a) Austenitise at 820°C, quench,
temper between 420 and 480°C;
1 030 to 1 240 $MN.m^{-2}$ tensile,
970 to 1 100 $MN.m^{-2}$ yield.
(b) 1 210 to 1 240 $MN.m^{-2}$ tensile,
900 to 930 $MN.m^{-2}$ yield.
(c) 690 $MN.m^{-2}$ tensile, 450 yield,
20% elongation.

11 0.48% C in martensite;
austenitised at 770°C;
should austenitise at 860°C.

13 1080: fine pearlite. 4340: martensite.

15 May become hypereutectoid, with grain boundary cementite.

17 Not applicable.
(c) 8 to 10°C/s. (e) 32 to 36°C/s.

19 (a) 16°C/s. (b) Pearlite with HRC 38.

21 (a) Pearlite with HRC 36.
(c) Pearlite and martensite with HRC 46.

23 (a) 33 mm. (c) 48 mm.
(e) greater than 64 mm.

25 0.26 hours.

27 0.05 mm:
pearlite and martensite with HRC 53.
0.15 mm:
medium pearlite with HRC 38.

29 δ-ferrite;
nonequilibrium freezing;
quench anneal.

31 2.4% Si.

33 (a) Less ferrite. (b) Cooling rate effect.

35 Ductile iron is most hardenable;
steel is least hardenable.

Chapter 13

3 Eutectic microconstituent contains 97.6% β, so is brittle.

5 Sand: 0.071 mm, 200 s.
Permanent: 0.02 mm, 20 s.
Die: 0.01 mm, 2.0 s.
Die casting has highest strength.

7 200 $MN.m^{-2}$ tensile, 180 $MN.m^{-2}$ yield, 3% elongation.

9 27% β for Al-7% Li versus 2.2% β for 2090.

11 Al-10% Mg.

13 (a) 2.89 mm, 6.8 g, \$0.020.
(b) 2.89 mm, 10.6 g, \$0.014.

15 $\alpha + \varepsilon$ (equilibrium conditions).

17 Al: 440%. Mg: 130%. Cu: 1100%.

19 Lead may melt during hot working.

21 γ' more at low temperature.

23 Large formed first at higher temperature; solubility decreases as temperature decreases.

25 Ti-15% V: 100% β transforms to 100% α', which then transforms to 24% β precipitate in an α matrix.
Ti-35% V: 100% β transforms to 100% β', which then transforms to 27% α precipitate in a β matrix.

27 Spalls off; cracks.

29 Al: 192000 $m^2.s^{-2}$.
Cu: 135000 $m^2.s^{-2}$.
Ni: 85000 $m^2.s^{-2}$.

Chapter 14

1 0.4 nm; 0.63; 6.053 $Mg.m^{-3}$.

3 (a) 3. (b) 0.52.

5 (a) Metasilicate.
(c) Metasilicate.
(e) Pyrosilicate.

7 12.8 g.

9 4.40×10^{21} vacancies/cm^3.

11 (b) Magnesium vacancies.

13 B = 2.4; true = 22.58%; fraction = 0.044.

15 1.257 kg BaO; 0.245 kg Li_2O.

17 PbO_2 is modifier; PbO is intermediate.

19 0.095 mm.

21 0.76 mm.

23 No.

25 m = 1.33.

27 2×10^7 poise; 597°C.

29 327°C.

31 $d\varepsilon/dt = 0.049/d^2$.

33 60.8% Al_2O_3.

35 177 kg;
34.8 wt% Al_2O_3-37.5 wt% SiO_2-27.7 wt% CaO.

Chapter 15

1 (a) 2500. (b) 2.4×10^{18}.

3 8.748×10^{-6} m.

5 (a) 4798. (b) 9597.

7 186.69 $g.mol^{-1}$.

9 (a) 1.598 kg. (b) 1.649 kg. (c) 4.948 kg.

11 (a) H_2O. (b) 26.77 kg, 5.81 kg, 30.96 kg.

13 (a) 211. (b) 175.

17 Polybutadiene and silicone.

19 Polyethylene and polypropylene.

21 4 repeat units;
8 C atoms, 12 H atoms, 4 Cl atoms.

23 74.2%.

25 $a = 4 \times 10^{-13}$, $n = 8.16$, $\sigma = 6.7$ MPa.

27 8.73 $MN.m^{-2}$.

29 (a) at 4 MN.m $a = 0.004$,
$n = 0.09$
at 10 $MN.m^{-2}$,
$a = 0.0132$, $n = 0.16$.
(b) 3.9%.

31 (a) PE. (b) LDPE. (c) PTFE.

33 At $\varepsilon = 1$, $E = 5.7$ $MN.m^{-2}$;
at $\varepsilon = 4$, $E = 13.9$ $MN.m^{-2}$.

35 0.0105.

37 6.383 kg; 3.83 kg.

41 After.

Chapter 16

1 7.65×10^{10} per mm^3.

3 2.47%.

5 9.408 $Mg.m^{-3}$.

7 (a) 0.507.
(b) 0.507.
(c) 7.775 $Mg.m^{-3}$.

9 11.18 to 22.2 kg.

11 (a) 2.53 $Mg.m^{-3}$. (b) 200.7 $GN.m^{-2}$.
(c) 106.8 $GN.m^{-2}$.

13 0.965.

15 187.3 $MN.m^{-2}$.

17 For $d = 20$ μm, $l_c = 2.96$ mm, $l_c/d = 148$.
For $d = 1 \mu m$, $l_c = 1.48$ mm, $l_c/d = 1480$.

19 Sizing improves strength and reduces l_c.

23 Pyrolise at 2000°C; 1900 $MN.m^{-2}$.

25 $E_{parallel} = 69.84$ $GN.m^{-2}$;
$E_{perpendicular} = 18.36$ $GN.m^{-2}$.

27 $E_{parallel} = 82.04$ $GN.m^{-2}$;
$E_{perpendicular} = 69.60$ $GN.m^{-2}$.

29 0.417 $Mg.m^{-3}$; 20.0 kg versus 129.6 kg.

Chapter 17

1 (a) 0.945 litres.
(b) 0.77 $Mg.m^{-3}$.

3 Expands 2330 mm perpendicular to boards and 40 mm parallel to boards.

5 (a) 3500 sacks of cement,
1088 Mg aggregate, 24.14 m^3 water,
512 Mg sand.
(b) 18 $Mg.m^{-3}$. (c) 1 : 2.93 : 6.22.

Chapter 18

1 (a) 3380 W.
(b) 2.546×10^{14} W.
(c) 1.273×10^{10} to 1.273×10^{11} W.

3 $d = 0.865$ mm; 1174 V.

5 0.968.

7 0.234 $km.h^{-1}$.

9 3.03×10^7 $\Omega^{-1}.m^{-1}$ at −50°C;
0.34×10^7 $\Omega^{-1}.m^{-1}$ at 500°C.

11 −70.8°C.

13 At 400°C, $\rho = 41.5 \times 10^{-8}$ $\Omega.m$;
$\rho_d = 8.5 \times 10^{-8}$ $\Omega.m$;
$b = 178.9 \times 10^{-8}$ $\Omega.m$.
At 200°C, $\rho = 37.6 \times 10^{-8}$ $\Omega.m$.

15 2.64×10^7 $A.m^{-1}$.

17 39.3 A.

19 $\mu_{500} = 7.3 \times 10^{-34}$ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$;
$\sigma_{500} = 1.66 \times 10^{-23}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

21 (a) $n(Ge) = 1.767 \times 10^{20}$ per mm^3.
(b) $f(Ge) = 1.259 \times 10^{-10}$.
(c) $n_0(Ge) = 1.017 \times 10^{16}$ per mm^3.

23 (a) 8.32×10^{-8} s. (b) 5.75×10^{-7} s.

25 Sb: 1520 $\Omega^{-1}.m^{-1}$. In: 399 $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

27 3754 $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

29 (a) 1.485×10^{17} per mm^3.
(b) 428000 $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

31 2600%.

33 (a) 4.85×10^{-19} m.
(c) 1.12×10^{-17} m.

35 9.4 V.

37 12000 V.

39 $0.001238\ \mu F$.

41 0.42 mm.

43 $0.0003\ m.m^{-1}$.

Chapter 19

1 Fe: $3.15 \times 10^6\ A.m^{-1}$.
Co: $2.51 \times 10^6\ A.m^{-1}$.

3 $5.1 \times 10^5\ A.m^{-1}$.

5 0.8 T; 1.49 mA.

9 (a) 1.3 T.
(b) 1.4 T.
(c) $65\,000\ A.m^{-1}$.
(d) $7.3 \times 10^{-6}\ T.m.A^{-1}$.
(e) $2.0 \times 10^{-5}\ T.m.A^{-1}$.
(f) $54\,000\ T.A.\ m^{-1}$.

11 $12\,000\ T.A.m^{-1}$.

13 High saturation inductance.

15 $4.68 \times 10^5\ A.m^2$ per m^3.

Chapter 20

1 13790 V.

3 7477 V.

5 (a) 24825 V.
(b) Cu, Mn, Si.

7 1.84×10^{-5} s.

9 3.733×10^{-19} J; green.

11 (a) 1.311×10^{-6} m.
(b) 7.758×10^{-6} m.

13 (a) 1.853×10^{-4} m.
(b) 1.034×10^{-4} m.

15 Ice, water, Teflon.

17 (a) 6.60°. (b) 6.69°. (c) 10°.
(d) 1.78 mm.

19 0.117 mm.

21 4%; 0.36%.

23 At 0.0711 nm, $I = 8.7$;
at 0.1436 nm, $I = 45 \times 10^{-6}$.

Chapter 21

1 (a) 7950 J. (c) 35.564 J.

3 0.375 mm.

5 1.975 m.

7 379.6 mm.

9 Brass: 250.614 mm, Invar; 250.050 mm.

11 $1766\ MN.m^{-2}$; tensile.

13 No; $169\ MN.m^{-2}$;
0.24 mm decrease in length.

15 (a) 2.44×10^8 J/day.
(b) 1.46×10^8 J/day.

17 19.6 min.

19 Interconnected graphite flakes in grey iron.

Chapter 22

1 Graphitic corrosion.

3 −0.172 V.

5 0.000034 g/1000 ml.

7 55A.

9 34 years.

11 187.5 g Fe lost/hour.

13 1100 alloy is anode and continues to protect 2024; 1100 alloy is cathode and the 3003 will corrode.

15 Al, Zn, Cd.

17 Stress corrosion cracking.

19 Ti is the anode, carbon will be the cathode.

23 Cold worked will corrode most rapidly, annealed most slowly.

27 (a) 12.2 g/hour. (b) 1.22 g/hour.

29 Most ceramics are already oxides.

31 698 °C.

Chapter 23

9 For X-radiography, the μ_m for the alloy, pure Si and pure Al is very similar (15.64, 15.9 and 15.6 $m^2.Mg^{-1}$, respectively). For neutron radiography there is a large percentage difference between the alloy ($\mu_m = 0.1\ m^2.Mg^{-1}$) and the pure Al ($\mu_m = 0.3\ m^2.Mg^{-1}$). Hence neutron radiography can determine segregation in the Al-Si alloy.

11 I/I_0 solid = 0.557;
I/I_0 for inclusion = 0.0088.

13 0.41 mm.

15 (a) For Mg, HVL = 26.2 mm.
(b) For Cu, HVL = 14.1 mm.
(c) For Mg, HVL = 3984 mm.

17 1.26 years.

19 72.24 mm.

21 Stainless steel: 18.94 mm.
Aluminium: 12.81 mm.

23 Signals expected after 8.31×10^{-7} s, 2.11×10^{-6} s, and 2.94×10^{-6} s.

25 0.095 mm.

27 Thermography, ultrasonic.

29 Dye penetrant, radiography, eddy current.

Metal		Atomic Number	Crystal Structure	Lattice Parameter (nm)	Atomic Mass (g.mol⁻¹)	Density (Mg.m⁻³)	Melting Temperature (°C)
Aluminium	Al	13	FCC	0.404958	26.981	2.699	660.4
Antimony	Sb	51	hex	a = 0.4307	121.75	6.697	630.7
				c = 1.1273			
Arsenic	As	33	hex	a = 0.3760	74.9216	5.778	816
				c = 1.0548			
Barium	Ba	56	BCC	0.5025	137.3	3.5	729
Beryllium	Be	4	hex	a = 0.22858	9.01	1.848	1290
				c = 0.35842			
Bismuth	Bi	83	hex	a = 0.4546	208.98	9.808	271.4
				c = 1.186			
Boron	B	5	rhomb	a = 1.012	10.81	2.3	2300
				α = 65.5°			
Cadmium	Cd	48	HCP	a = 0.29793	112.4	8.642	321.1
				c = 0.56181			
Caesium	Cs	55	BCC	0.613	132.91	1.892	28.6
Calcium	Ca	20	FCC	0.5588	40.08	1.55	839
Cerium	Ce	58	HCP	a = 0.3681	140.12	6.6893	798
				c = 1.1857			
Chromium	Cr	24	BCC	0.28844	51.996	7.19	1875
Cobalt	Co	27	HCP	a = 0.25071	58.93	8.832	1495
				c = 0.40686			
Copper	Cu	29	FCC	0.36151	63.54	8.93	1084.9
Gadolinium	Gd	64	HCP	a = 0.36336	157.25	7.901	1313
				c = 0.57810			
Gallium	Ga	31	ortho	a = 0.45258	69.72	5.904	29.8
				b = 0.45186			
				c = 0.76570			
Germanium	Ge	32	FCC	0.56575	72.59	5.324	937.4
Gold	Au	79	FCC	0.40786	196.97	19.302	1064.4
Hafnium	Hf	72	HCP	a = 0.31883	178.49	13.31	2227
				c = 0.50422			
Indium	In	49	tetra	a = 0.32517	114.82	7.286	156.6
				c = 0.49459			
Iridium	Ir	77	FCC	0.384	192.9	22.65	2447
Iron	Fe	26	BCC	0.2866	55.847	7.87	1538
			FCC	0.3589	(>912°C)		
			BCC		(>1394°C)		
Lanthanum	La	57	HCP	a = 0.3774	138.91	6.146	918
				c = 1.217			
Lead	Pb	82	FCC	0.49489	207.19	11.36	327.4
Lithium	Li	3	BCC	0.35089	6.94	0.534	180.7
Magnesium	Mg	12	HCP	a = 0.32087	24.312	1.738	650
				c = 0.5209			
Manganese	Mn	25	cubic	0.8931	54.938	7.47	1244

Metal		Atomic Number	Crystal Structure	Lattice Parameter (nm)	Atomic Mass (g.mol⁻¹)	Density (Mg.m⁻³)	Melting Temperature (°C)
Mercury	Hg	80	rhomb		200.59	13.546	−38.9
Molybdenum	Mo	42	BCC	0.31468	95.94	10.22	2610
Nickel	Ni	28	FCC	0.35167	58.71	8.902	1453
Niobium	Nb	41	BCC	0.3294	92.91	8.57	2468
Osmium	Os	76	HCP	a = 0.27341	190.2	22.57	2700
				c = 0.43197			
Palladium	Pd	46	FCC	0.38902	106.4	12.02	1552
Platinum	Pt	78	FCC	0.39231	195.09	21.45	1769
Potassium	K	19	BCC	0.5344	39.09	0.855	63.2
Rhenium	Re	75	HCP	a = 0.2760	186.21	21.04	3180
				c = 0.4458			
Rhodium	Rh	45	FCC	0.3796	102.99	12.41	1963
Rubidium	Rb	37	BCC	0.57	85.467	1.532	38.9
Ruthenium	Ru	44	HCP	a = 0.26987	101.07	12.37	2310
				c = 0.42728			
Selenium	Se	34	hex	a = 0.43640	78.96	4.809	217
				c = 0.49594			
Silicon	Si	14	FCC	0.54307	28.08	2.33	1410
Silver	Ag	47	FCC	0.40862	107.868	10.49	961.9
Sodium	Na	11	BCC	0.42906	22.99	0.967	97.8
Strontium	Sr	38	FCC	0.60849	87.62	2.6	768
			BCC	0.484	(>557°C)		
Tantalum	Ta	73	BCC	0.33026	180.95	16.6	2996
Technetium	Tc	43	HCP	a = 0.2735	98.9062	11.5	2200
				c = 0.4388			
Tellurium	Te	52	hex	a = 0.44565	127.6	6.24	449.5
				c = 0.59268			
Thorium	Th	90	FCC	0.5086	232	11.72	17.75
Tin	Sn	50	FCC	0.64912	118.69	5.765	231.9
Titanium	Ti	22	HCP	a = 0.29503	47.9	4.507	1668
				c = 0.46831			
			BCC	0.332	(>882°C)		
Tungsten	W	74	BCC	0.31652	183.85	19.254	3410
Uranium	U	92	ortho	a = 0.2854	238.03	19.05	1133
				b = 0.5869			
				c = 0.4955			
Vanadium	V	23	BCC	0.30278	50.941	6.1	1900
Yttrium	Y	39	HCP	a = 0.3648	88.91	4.469	1522
				c = 0.5732			
Zinc	Zn	30	HCP	a = 0.26648	65.38	7.133	420
				c = 0.49470			
Zirconium	Zr	40	HCP	a = 0.32312	91.22	6.505	1852
				c = 0.51477			
			BCC	0.36090	(>862°C)		

A

Element	Atomic Radius (nm)	Valence	Ionic Radius (nm)
Aluminium	0.1432	+3	0.051
Antimony		+5	0.062
Arsenic		+5	0.222
Barium	0.2176	+2	0.134
Beryllium	0.1143	+2	0.035
Bismuth		+5	0.074
Boron	0.046	+3	0.023
Bromine	0.119	−1	0.196
Cadmium	0.149	+2	0.097
Caesium	0.265	+1	0.167
Calcium	0.1976	+2	0.099
Carbon	0.077	+4	0.016
Cerium	0.184	+3	0.1034
Chlorine	0.0905	−1	0.181
Chromium	0.1249	+3	0.063
Cobalt	0.1253	+2	0.072
Copper	0.1278	+1	0.096
Fluorine	0.06	−1	0.133
Gallium	0.1218	+3	0.062
Germanium	0.1225	+4	0.053
Gold	0.1442	+1	0.137
Hafnium		+4	0.078
Hydrogen	0.046	+1	0.154
Indium	0.1570	+3	0.081
Iodine	0.135	−1	0.220
Iron	0.1241 (BCC)	+2	0.074
	0.1269 (FCC)	+3	0.064
Lanthanum	0.1887	+3	0.1016
Lead	0.175	+4	0.084
Lithium	0.1519	+1	0.068
Magnesium	0.1604	+2	0.066
Manganese	0.112	+2	0.080
		+3	0.066
Mercury	0.155	+2	0.110
Molybdenum	0.1363	+4	0.070
Nickel	0.1243	+2	0.069
Niobium	0.1426	+4	0.074
Nitrogen	0.071	+5	0.015
Oxygen	0.060	−2	0.132

Element	Atomic Radius (nm)	Valence	Ionic Radius (nm)
Palladium	0.1375	+4	0.065
Phosphorus	0.110	+5	0.035
Platinum	0.1387	+2	0.080
Potassium	0.2314	+1	0.133
Rubidium	0.2468	+1	0.070
Selenium		−2	0.191
Silicon	0.1176	+4	0.042
Silver	0.1445	+1	0.126
Sodium	0.1858	+1	0.097
Strontium	0.2151	+2	0.112
Sulphur	0.106	−2	0.184
Tantalum	0.143	+5	0.068
Tellurium		−2	0.211
Thorium	0.1798	+4	0.102
Tin	0.1405	+4	0.071
Titanium	0.1475	+4	0.068
Tungsten	0.1371	+4	0.070
Uranium	0.138	+4	0.097
Vanadium	0.1311	+3	0.074
Yttrium	0.1824	+3	0.089
Zinc	0.1332	+2	0.074
Zirconium	0.1616	+4	0.079

Atomic		K	L		M			N				O			P	
Number	Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
1	Hydrogen	1														
2	Helium	2														
3	Lithium	2	1													
4	Beryllium	2	2													
5	Boron	2	2	1												
6	Carbon	2	2	2												
7	Nitrogen	2	2	3												
8	Oxygen	2	2	4												
9	Fluorine	2	2	5												
10	Neon	2	2	6												
11	Sodium	2	2	6	1											
12	Magnesium	2	2	6	2											
13	Aluminium	2	2	6	2	1										
14	Silicon	2	2	6	2	2										
15	Phosphorus	2	2	6	2	3										
16	Sulphur	2	2	6	2	4										
17	Chlorine	2	2	6	2	5										
18	Argon	2	2	6	2	6										
19	Potassium	2	2	6	2	6		1								
20	Calcium	2	2	6	2	6		2								
21	Scandium	2	2	6	2	6	1	2								
22	Titanium	2	2	6	2	6	2	2								
23	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2								
24	Chromium	2	2	6	2	6	5	1								
25	Manganese	2	2	6	2	6	5	2								
26	Iron	2	2	6	2	6	6	2								
27	Cobalt	2	2	6	2	6	7	2								
28	Nickel	2	2	6	2	6	8	2								
29	Copper	2	2	6	2	6	10	1								
30	Zinc	2	2	6	2	6	10	2								
31	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1							
32	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2							
33	Arsenic	2	2	6	2	6	10	2	3							
34	Selenium	2	2	6	2	6	10	2	4							
35	Bromine	2	2	6	2	6	10	2	5							
36	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6							
37	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6			1				
38	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6			2				
39	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2				
40	Zirconium	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2				
41	Niobium	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1				
42	Molybdenum	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1				
43	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1				
44	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1				

Atomic		K	L		M			N				O			P	
Number	Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
45	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1				
46	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10						
47	Silver	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1				
48	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2				
49	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1			
50	Tin	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2			
51	Antimony	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3			
52	Tellurium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4			
53	Iodine	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5			
54	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			
55	Caesium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1	
56	Barium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2	
57	Lanthanum	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6		2	
71	Lutetium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2	
72	Hafnium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2	
73	Tantalum	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2	
74	Tungsten	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2	
75	Rhenium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		
76	Osmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		
77	Iridium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		
78	Platinum	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1	
79	Gold	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	
80	Mercury	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	
81	Thallium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1
82	Lead	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2
83	Bismuth	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3
84	Polonium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4
85	Astatine	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5
86	Radon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6

Index

Italic page numbers are references to Glossary

A

B

C

D

E

F

G

H

I

N

O

P

Q

R

S

T

146295

00/03

Periodic Table of Elements

IA		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
1 H 1.00797																	2 He 4.003
3 Li 6.939	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.9994	9 F 19.00	10 Ne 20.183
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.1	45 Rh 102.90	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.4	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.34		72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226																

Lanthanide series

Actinide series

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Rm 147	62 Sm 150.35	63 Eu 152	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232.04	91 Pa 231	92 U 238.03	93 Np 237	94 Pu 242	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 254	100 Fm 253	101 Md 256	102 No 254	103 Lw 257